



HAL
open science

Etude thermodynamique et structurale du système Ce-Pt

Amin Janghorban

► **To cite this version:**

Amin Janghorban. Etude thermodynamique et structurale du système Ce-Pt. Matériaux. Université de Savoie, 2009. Français. NNT: . tel-00498847

HAL Id: tel-00498847

<https://theses.hal.science/tel-00498847>

Submitted on 8 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Savoie

Discipline : *Science et Génie des Matériaux*

présentée et soutenue publiquement
par

Amin JANGHORBAN

le 14 Décembre 2009

Etude thermodynamique et structurale du système Ce-Pt

Composition du Jury

| | | |
|------------------------------|--|--|
| <i>Directeurs de thèse :</i> | Marc Lomello Philippe Galez | Université de Savoie Université de Savoie |
| <i>Rapporteurs :</i> | Daniel Fruchart Bernard Legendre Jean-Claude Viala | Institut Neel - CNRS Université Paris-Sud Université Claude Bernard - Lyon 1 |
| <i>Invité :</i> | Roman Gladyshevskii | Univerity of L'viv - Ukraine |

Remerciement

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Philippe Galez de m'avoir accueilli dans son laboratoire le LAIMAN (Laboratoire d'Instrumentation et de Matériaux d'Annecy) en octobre 2006. Le LAIMAN est devenu le SYMME (laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique) en 2007. Je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour avoir accepté de codiriger ce travail, pour ses conseils et son aide durant ces trois années de thèse, notamment dans l'étude des structures cristallines. Je le remercie également pour le soin qu'il a bien voulu apporter à la lecture de ce mémoire.

Je voudrais adresser mes remerciements sincères, ma reconnaissance et ma gratitude au Dr. Marc Lomello, du Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, pour m'avoir accordé sa confiance et avoir assuré la direction de cette thèse. Il m'a donné le goût de la recherche scientifique et a participé à mon engouement pour la thermodynamique et l'étude des systèmes intermétalliques. Je salue son dynamisme, sa maîtrise, son savoir et son perfectionnisme, dont j'ai su profiter pendant ces années. Je le remercie également pour le soin qu'il a bien voulu apporter à la lecture de ce mémoire.

Je suis très reconnaissant envers à Monsieur le Professeur Jean-Michel Moreau, du Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, pour son aide précieuse pour la détermination de structures cristallographiques. Je le remercie sincèrement pour les discussions fructueuses que nous avons eues, pour ses conseils et son soutien pour la réalisation de ce travail et pour le soin qu'il a bien voulu apporter à la lecture de ce mémoire.

Je tien à remercier Messieurs Daniel Fruchart et Jean-Claude Viala, Directeurs de Recherche au CNRS, et Monsieur le Professeur Bernard Legendre pour avoir accepté d'expertiser ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie Monsieur le Professeur Roman Gladyshevskii d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie sincèrement le Dr. Enrico Giannini, du Département de Physique de la Matière Condensée (DPMC) de l'université de Genève, de m'avoir permis d'effectuer des micrographies par MEB et des analyses EDX dans son laboratoire.

Je tiens à remercier le Dr. Caroline Antion, du Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, pour son aide précieuse pour la caractérisation des échantillons par MEB.

Mes remerciements à Jean-Christophe Marty et à Blaise Girard, du Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, pour leur disponibilité et leur support technique indispensable.

Je tien à remercier le Dr. Christophe Depres, du Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique, pour son aide précieuse pour les mesures de micro-dureté.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien d'Azadeh qui fait que chaque jour de ma vie est beau. Je lui adresse mes remerciements sincères pour son soutien, ses conseils et sa patience pendant ces trois années.

Enfin, merci à ma famille qui est si loin de moi et si proche à la fois, par cette chaleur et cette force qu'ils me transmettent à chaque appel.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| CHAPITRE I : Etat des connaissances sur le système Ce-Pt | 7 |
| CHAPITRE II : Techniques expérimentales | 17 |
| II-1 : Préparation des échantillons métalliques | 17 |
| II-1-1 : Synthèse des alliages de terres rares | 17 |
| II-1-2 : Traitements thermiques | 21 |
| a) Recuits avec refroidissement lent | 21 |
| b) Recuits de mise à l'équilibre suivis de trempe | 21 |
| II-2 : Les méthodes de caractérisation | 22 |
| II-2-1 : Les caractérisations physico-chimiques et les analyses de composition | 22 |
| a) Métallographie par microscopie optique | 22 |
| b) Les mesures de microdureté | 23 |
| c) Microscopie Électronique à Balayage (MEB) / Analyse chimique EDX | 23 |
| d) Diffraction des rayons X (DRX) | 24 |
| Diffraction de rayons X sur poudre | 24 |
| Diffraction de rayons X sur monocristal | 24 |
| II-2-2 : Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD/TG) | 25 |

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE III : Le diagramme de phases du système Ce-Pt | 27 |
| a) Les solutions terminales | 30 |
| b) Le composé intermétallique Ce ₇ Pt ₃ | 33 |
| c) Le composé intermétallique Ce ₅ Pt ₃ | 37 |
| d) Le composé intermétallique Ce ₃ Pt ₂ | 42 |
| e) Le composé intermétallique Ce ₅ Pt ₄ | 47 |
| f) Le composé intermétallique CePt | 51 |
| g) Le composé intermétallique Ce ₃ Pt ₄ | 56 |
| h) Le composé intermétallique CePt ₂ | 60 |
| i) Le composé intermétallique CePt _x | 67 |
| j) Le composé intermétallique CePt ₅ | 70 |
| | |
| Conclusion | 77 |
| | |
| Bibliographie | 83 |

Introduction

Introduction

Les diagrammes d'équilibre entre phases permettent de définir les domaines de stabilité des phases et leur type de formation donc de maîtriser les conditions thermodynamiques pour l'élaboration de matériaux possédant les propriétés recherchées. En effet, les propriétés physico-chimiques d'un alliage dérivent inévitablement des transformations que celui-ci a subies depuis sa solidification jusqu'à la température ambiante. Toutefois, la détermination des diagrammes d'équilibres entre phases reste délicate. Elle est réalisée, soit expérimentalement, soit en confrontant les données thermodynamiques disponibles aux équilibres entre phases théoriques déterminés à l'aide de logiciel de calculs. Il faut alors disposer d'une base de données expérimentales fiable et bien fournie. La modélisation thermodynamique consiste à déterminer par une procédure d'optimisation, les paramètres des fonctions thermodynamiques, qui conduisent à la résolution des équilibres, afin de reproduire au mieux les données expérimentales disponibles. En gardant à l'esprit que l'efficacité des différents logiciels de calculs dépendra du nombre de données expérimentales prises en compte.

Même si les méthodes modernes de résolution de problèmes de thermodynamique impliquent fortement le calcul numérique, l'expérimentation reste à la base de l'établissement des diagrammes de phases. Pour des systèmes binaires, l'établissement des équilibres entre phases reste le plus souvent réalisable expérimentalement ; pour des systèmes d'ordre supérieur, cela représente souvent un travail considérable qui justifie pleinement l'apport des calculs théoriques. Ces études nécessitent également, comme nous allons le montrer dans notre travail, de développer une méthodologie spécifique pour obtenir des données fiables.

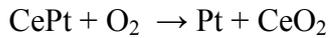
L'étude expérimentale des diagrammes d'équilibres entre phases des systèmes alliant une (des) terre(s) rare(s) (TR) avec un métal noble constitue un des pôles de recherche du laboratoire SYMME (Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique). Elle consiste à déterminer les structures cristallines des composés intermétalliques présents dans les systèmes, leur domaine de stabilité et leur type de formation. L'état lacunaire des connaissances thermodynamiques et cristallographiques de certains systèmes constitue une première motivation mais, au-delà de l'apport fondamental, la motivation principale réside dans l'intérêt que suscitent les systèmes Zr-Au¹, TR-Au², Zr-Ce-Au² et TR-Pt dans le domaine de la catalyse. En effet, l'élaboration de nanocomposites à base de platine supporté sur un oxyde, utilisés comme catalyseurs, peut passer par l'oxydation des précurseurs métalliques. En 2006, le laboratoire SYMME a développé et breveté³ une méthode de

¹ : M. Lomello et *coll.*, « Preferential oxidation of CO in H₂ over highly loaded Au/ZrO₂ catalysts obtained by direct oxidation of bulk alloy », Chem. Commun., 2005, 388–390

² : Abdel Ait Chaou, « Etudes thermodynamiques et structurales des alliages Ce-Au et Zr-Ce-Au pour la fabrication de catalyseurs à base d'or : application à l'oxydation sélective du monoxyde de carbone en présence d'oxygène », Thèse de l'Université de Savoie, 2005

³ : M. Lomello-Tafin et *coll.*, Production of a material comprising a mixture of noble metal nanoparticles and rare-earth oxide nanoparticles, PCT/FR2006/002746, étendu en juillet 2007 (WO/2007/080275)

synthèse qui consiste à oxyder à basse température ($T < 100^{\circ}\text{C}$) des alliages TR-métal noble cristallisés. L'oxydation donne naissance à un mélange intime de nanoparticules (taille < 10 nm) de métal noble et d'oxyde. Par exemple, dans le cas du composé intermétallique CePt, l'oxydation de l'alliage conduit au nano-composite Pt/CeO₂, selon la réaction :



Cette méthode permet d'éviter les inconvénients des procédés usuels, utilisant la voie chimique :

- un coût élevé dû à la multiplicité des étapes et à l'emploi de précurseurs onéreux,
- une charge métallique relativement faible, de l'ordre de 10%,
- le rejet d'effluents.

Notre méthode de synthèse de composites par oxydation d'un précurseur métallique pourrait être, dans certain cas, une voie alternative de production de catalyseurs en terme de coût et d'environnement.

L'accès à des structures nanométriques nouvelles de type mousses ou fils présente un potentiel important étant donné les effets d'intensification des couplages ou des phénomènes de surface et d'interface qu'elles peuvent générer. Les méthodes chimiques (sol-gel et co-précipitation) sont les plus couramment employées pour fabriquer ce type de structures mais nécessitent des températures de traitement élevées qui induisent une coalescence des nanoparticules métalliques. Elles conduisent inévitablement à des nanocomposites limités à une faible concentration en nanoparticules métalliques. Dans le cas spécifique du platine, notons que ces dernières utilisent un précurseur de platine (H₂PtCl₆), très coûteux et qui nécessite le traitement d'effluents ce qui augmente encore les coûts de production. Une autre technique consiste à utiliser des alliages métalliques amorphes comme précurseurs dans la fabrication de catalyseurs. Par exemple, les phases amorphes de composition Zr₃Au et Au₅AgZr₁₄ ont été utilisées en hydrogénation et en oxydation du monoxyde de carbone mais le procédé de fabrication comprend une étape d'activation à haute température qui conduit à la coalescence des particules.

L'importance et le rôle du support, en particulier celui de la cérine, ont fait l'objet de nombreux travaux. La cérine est un excellent réservoir d'oxygène [02Bed], mais peut être également utilisée dans des réactions autres que des oxydations, par exemple, dans la décomposition du méthanol sur Pt/CeO₂ [99Ima], l'oxydation partielle du méthane pour les piles à combustible [03Pin, 03Dam]. Dans une réaction plus particulière, l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde, réalisée par Abid et *coll.* [01Abi], ces derniers reportent que l'activité du catalyseur Pt/CeO₂ évolue suivant la taille de particules métalliques CePt₅ qui se forment à la surface du support, illustrant ainsi le rôle fondamental que joue l'interaction métal-support dans les phénomènes catalytiques. CeO₂ présente également une bonne affinité avec les métaux nobles de la mine du platine [05Hos] et peut être allié à d'autres oxydes supports. Par exemple, Ozawa [98Oza] a montré que les oxydes mixtes du système Ce-Zr-O

sont d'excellents réservoirs d'oxygène pour les catalyseurs de platine notamment en catalyse trois voies pour l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et la réduction des oxydes d'azote (NOx). L'activité catalytique en conversion de CO du catalyseur Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ est nettement supérieure à celle du catalyseur Pt/Al₂O₃ ou Pt/CeO₂ [98Oza]. L'oxydation sélective de CO en présence d'hydrogène, sur des catalyseurs à base de Pt ou CuO supportés par l'oxyde mixte CeO₂-ZrO₂ préparés par imprégnation, est supérieure à celle obtenue pour les mêmes catalyseurs supportés par des oxydes simples Al₂O₃, ZrO₂ ou CeO₂. Ces résultats, corroborés pour des catalyseurs à base de Pt [04Woo], constituent une motivation supplémentaire à l'établissement du système Ce-Pt. La connaissance du diagramme de phases du système Ce-Pt constitue en effet une donnée indispensable pour la synthèse de précurseurs ternaires, quaternaires, et éventuellement d'ordre supérieur. La préparation des précurseurs métalliques requiert en effet la connaissance des équilibres entre phases qui ne pourra être établie sans l'appui de la modélisation thermodynamique, qui nécessite, comme nous l'avons déjà mentionné, des données fiables concernant les sous systèmes.

En 2004, V. Arunajatesan⁴ (Applied Research & Development, Degussa Corporation, USA) dénonçait déjà les coûts élevés et le manque de reproductibilité associés à la préparation des catalyseurs par la méthode chimique la plus répandue à savoir la déposition-précipitation. Il souligne la nécessité, pour l'industrie entre autres, de consacrer des efforts important à la recherche de nouvelles techniques de préparation adaptables à la production industrielle, sans précurseurs halogénés et coûteux.

C'est dans ce contexte que nous étudions, en partenariat avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), le potentiel d'une nouvelle famille de catalyseurs originaux de par leur très fortes charges métalliques et/ou leur caractère auto supporté (nano éponges métalliques) qui peuvent conduire à des propriétés catalytiques en rupture avec celles des catalyseurs conventionnels.

Si l'objectif visé à terme est l'optimisation et la maîtrise des propriétés catalytiques des composites, le but de ce travail de thèse a été de mener une étude en amont sur le système Ce-Pt afin d'apporter les données thermodynamiques et structurales suffisantes tant pour maîtriser la fabrication de composite Pt/CeO₂ et de nano mousse de platine que pour entreprendre l'étude de diagrammes de systèmes précurseurs d'ordre supérieur. Ces données seront indispensables pour réaliser la mise en forme du matériau, elles permettent, par exemple, de choisir les rapports métal noble/oxyde pour élaborer des catalyseurs mixtes.

Compte tenu de la forte réactivité chimique des éléments de la série des lanthanides vis-à-vis de différents éléments, et particulièrement vis à vis de l'oxygène, on comprend le manque de données thermodynamiques et structurales disponibles pour le système Ce-Pt. L'oxydation rapide des alliages a été la principale difficulté rencontrée, comme en témoignent les travaux de cristallographie, qui sont à la base des résultats compilés par Massalski en 1990. La

⁴ : V. Arunajatesan, CatGold News, issue n°6, Spring 2004

majorité des données disponibles provenant d'études structurales, on comprend pourquoi les types de formation et les courbes de liquidus sont restés spéculatifs, bien qu'une majorité des composés intermétalliques avaient déjà été identifiés. Les difficultés expérimentales, liées à la réactivité des alliages vis à vis de l'oxygène et à l'existence de composés intermétalliques à haut point de fusion constituent en effet la raison principale de l'incertitude des résultats apportés par les travaux antérieurs.

Le but de ce travail de thèse a donc été de préciser les équilibres solide-liquide, les domaines d'existence et les types de formation des composés du système Ce-Pt. Nous avons également précisé les structures cristallographiques de la plupart des composés intermétalliques du système, et mis en évidence l'existence de trois nouveaux composés intermétalliques, dont les types de formation et les structures cristallines ont été clairement définis pour deux d'entre eux.

Dans le premier chapitre, nous décrivons l'état des connaissances du diagramme de phases du système Ce-Pt, dont la première version est une compilation par Massalski et *coll.* des travaux antérieurs dont la plupart porte sur les aspects structuraux.

Le chapitre II décrit les différentes techniques utilisées ainsi que les précautions que nous avons été amenés à prendre pour limiter la contamination et l'oxydation des alliages tant au niveau de la synthèse des échantillons que de l'analyse.

Les résultats des études thermodynamiques et structurales menées sur tout le domaine de composition des alliages Ce-Pt nous ont permis de proposer une nouvelle version du diagramme de phases qui est présentée dans le chapitre III. Nous y précisons également la méthodologie spécifique que nous avons suivie, et qui nous a permis de résoudre, en partie, les équilibres entre phases de ce système complexe.

L'apport de notre travail, les différences et ressemblances topologiques avec les systèmes homologues, ainsi que le potentiel d'application de nos résultats sont discutés dans la conclusion.

CHAPITRE 1

Etat des Connaissances du Système Ce-Pt

I- Etat des connaissances du système Ce-Pt

Les composés du système Ce-Pt ont fait l'objet de nombreuses études structurales. Toutefois, les déterminations de structure complètes n'ont concerné que les composés riches en platine du diagramme, la forte réactivité des composés riches en cérium avec l'oxygène dès la température ambiante rend l'acquisition et l'exploitation des données très délicates.

Hormis les analyses thermiques réalisées par Voronova et *coll.* [83Vor] sur les alliages Ce-Pt au voisinage du platine pur, aucune étude thermodynamique n'a été réalisée sur ce système. Ce manque d'informations a été une motivation supplémentaire à notre travail.

A partir des résultats des études cristallographiques que nous détaillons ci-dessous et par analogie avec le diagramme d'équilibre Nd-Pt (Fig. I-1), Massalski et *coll.* [90Mas] ont proposé une version du système Ce-Pt (Fig. I-2) dans laquelle le type de formation et le domaine de stabilité des composés restent hypothétiques. Seul le palier eutectique impliquant les phases, Pt et CePt₅, détecté par Voronova et *coll.* [83Vor], est prouvé expérimentalement.

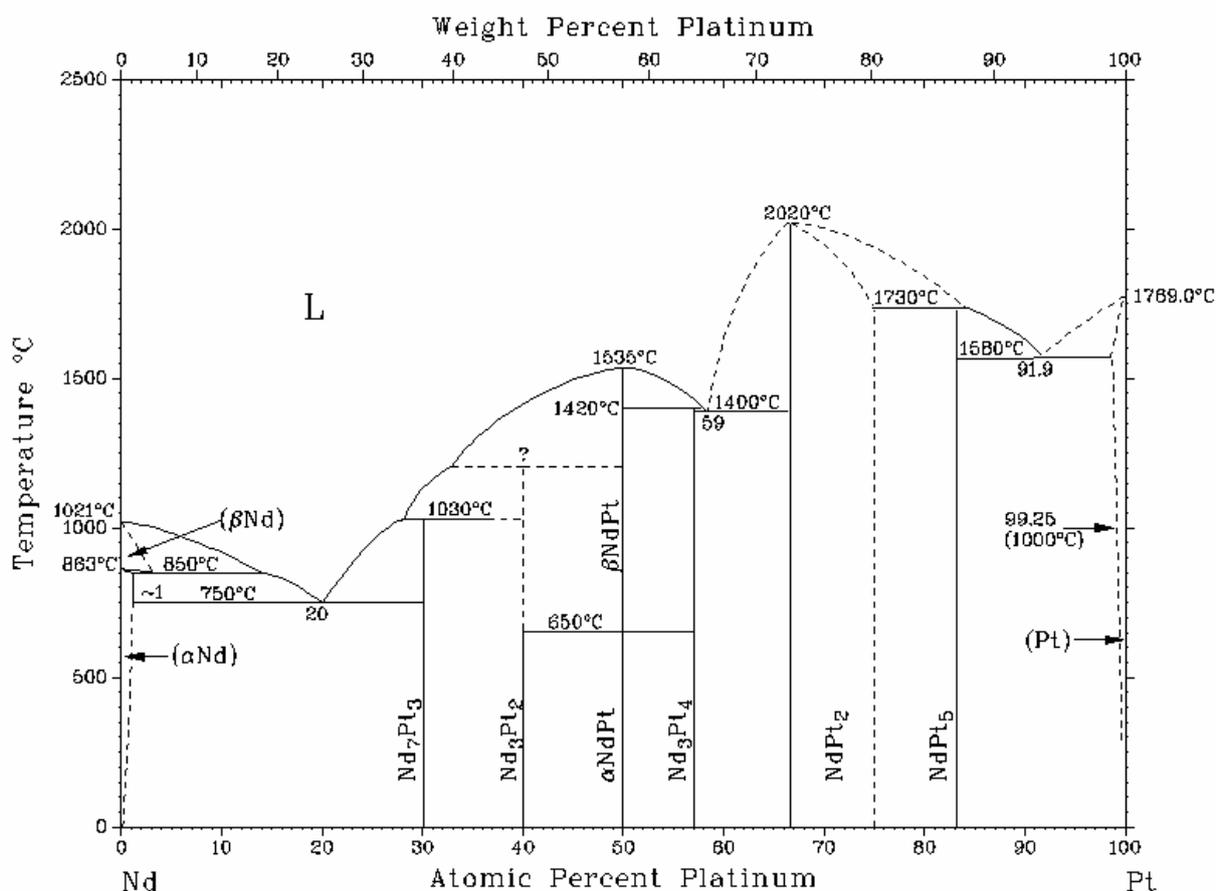


Figure I-1 : Le système Nd-Pt d'après Massalski et *coll.* [90Mas].

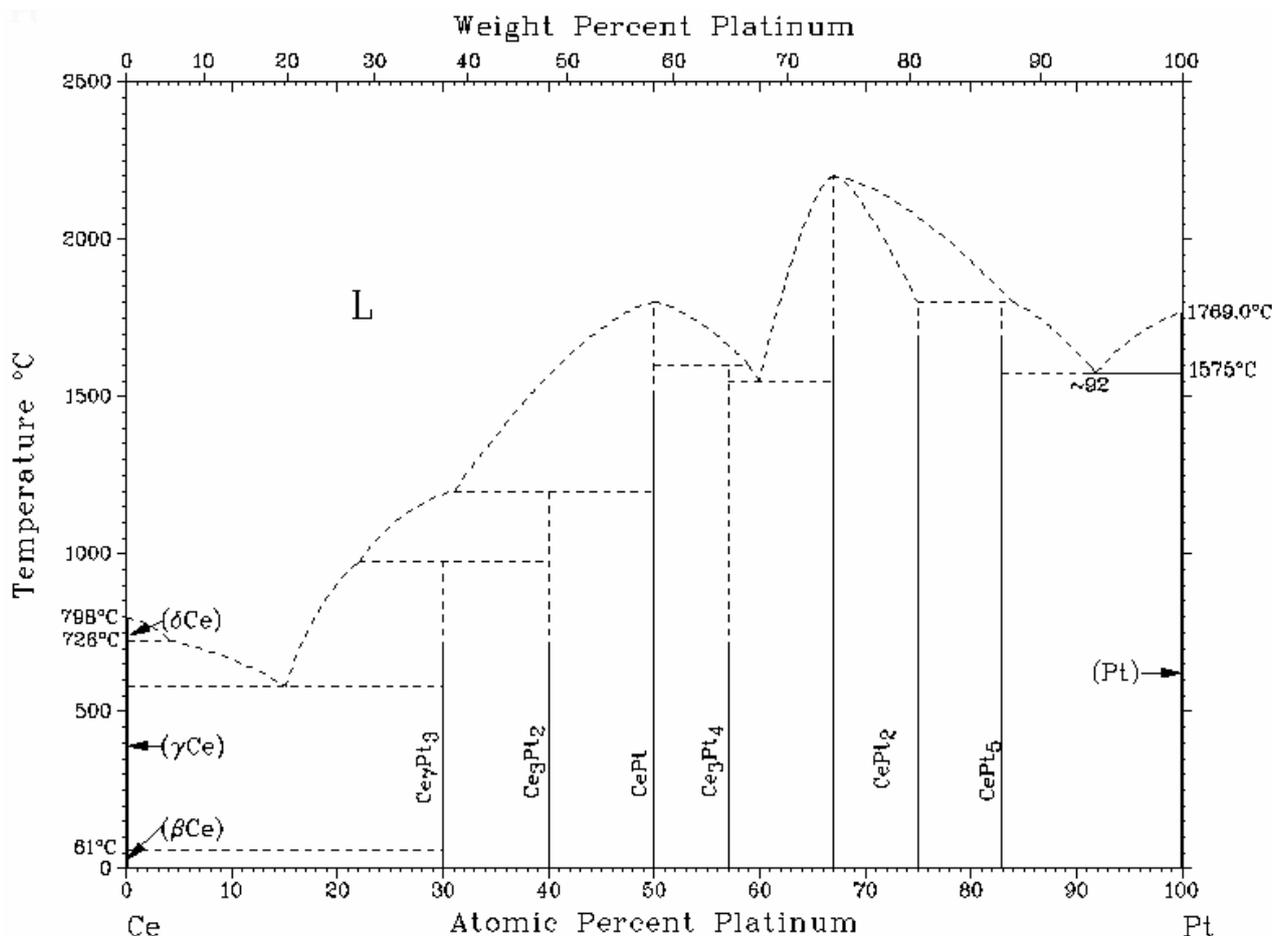


Figure I-2 : Le système Ce-Pt d'après Massalski *et coll.* [90Mas].

Le cérium est le deuxième élément de la famille des lanthanides ($Z=58$ et $M=140,116$ g.mol⁻¹) [06Wie], son rayon atomique est égal à 1,85 Å [64Sla]. Il présente quatre formes allotropiques : α Ce, β Ce, γ Ce et δ Ce. Les structures des différentes formes allotropiques du cérium sont données dans les tableaux I-1 et I-2. La température de la transformation α Ce ↔ β Ce est généralement admise à -177°C [78Kos], celle de la transition β Ce ↔ γ Ce à 61°C [86Gsc] et celle de la transition γ Ce ↔ δ Ce à 726°C [78Kos, 86Gsc]. La température de fusion du cérium est rapportée par Massalski à 798°C [90Mas]. En étudiant le diagramme binaire Ce-Au, Ait-Chaou [06Ait] a mesuré la température de la transition γ Ce ↔ δ Ce à 724°C et la température de fusion du cérium pur à 796°C. Les différences entre les températures de transition et de fusion rencontrées dans la littérature peuvent être dues à la présence d'impuretés dont il est difficile de s'affranchir.

Le platine est le neuvième élément de group VIII B ($Z=78$ et $M=195,084$ g.mol⁻¹) [06Wie], son rayon atomique est égal à 1,35 Å [64Sla]. Sa structure est cubique, de type Cu avec un paramètre de maille égal à 3,937 Å [68 Bro]. Sa température de fusion est donnée à 1769°C [90Mas].

Tableau I-1 : Les structures cristallines et les paramètres de maille des phases du système Ce-Pt

| Phase | Composition (% at. Pt) | Groupe d'espace | Structure type | Paramètres de maille (Å) | | | Réf. |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--|--|---|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| α Ce | 0 | $Fm\bar{3}m$ | Cu | 4,85 | - | - | [78Kos] |
| β Ce | 0 | $P6_3/mmc$ | (α La) | 3,681 | - | 11,857 | [78Kos] |
| γ Ce | 0 | $Fm\bar{3}m$ | Cu | 5,161 | - | - | [86Gsc] |
| δ Ce | 0 | $Im\bar{3}m$ | W | 4,12 | - | - | [86Gsc] |
| Ce ₇ Pt ₃ | 30 | $P6_3mc$ | Th ₇ Fe ₃ | 10,204 10,205 | - - | 6,399 6,395 | [73Olc] [97Tro] |
| Ce ₃ Pt ₂ | 40 | $R\bar{3}$ | Er ₃ Ni ₂ | 8,981 | - | 17,078 | [77Ler] |
| CePt | 50 | $Cmcm$ | CrB | 3,921 3,923 3,917 3,918 3,884 | 10,920 10,918 10,901 10,908 10,845 | 4,524 4,520 4,522 4,527 4,517 | [65Dwi] [71Kri] [78Pal] [83Gig] [93Gom]* |
| Ce ₃ Pt ₄ | 57,14 | $R\bar{3}$ | Pu ₃ Pd ₄ | 13,657 13,653 | - - | 5,781 5,780 | [77Pal] [98Ste] |
| CePt ₂ | 66,67 - 75 | $Fd\bar{3}m$ | Cu ₂ Mg | 7,714 - 7,723 - - 7,650 7,7329 7,7354 7,729 - 7,735 - 7,725 - - 7,650 7,705 - 7,750 - 7,745 - 7,673 7,730 - 7,640 | - - - - - - - - - - - - | - - - - - - - - - - - - | [49Zac] [61Dwi] [68Har] [71Kri] [72Jos] [73Erd] [80Olc] [82Bar] [82Ram] [83Sam] [84Mih] [97Law] [06Che] |
| CePt ₅ | 83,33 | $P6/mmm$ | CaCu ₅ | 5,369 5,365 5,3685 5,365 5,368 5,366 | - - - - - - | 4,385 4,381 4,3830 4,379 4,383 4,377 | [61Dwi] [67Bro] [71Kri] [89Adr] [89Tan] [93Bla] |
| Pt | 100 | $Fm\bar{3}m$ | Cu | 3,937 | - | - | [68Bro] |

* paramètre de maille à 1,5 K.

Tableau I-2: Paramètres structuraux de (β Ce) à 300K [78Kos, 90Pea]

| (βCe) | | Groupe d'espace : $P6_3/mmc$ | | Prototype : (α La) | |
|-------------------------|------------|------------------------------|----------|----------------------------|--|
| $a = 3,681 \text{ \AA}$ | | $c = 11,857 \text{ \AA}$ | | $T = 300 \text{ K}$ | |
| Atome | Site | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | |
| Ce(1) | 2 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | |
| Ce(2) | 2 <i>c</i> | 1/3 | 2/3 | 1/4 | |

Nous n'avons pas trouvé d'information dans la littérature concernant la solubilité du platine dans le cérium. En revanche, Voronova et *coll.* [83Vor] ont rapporté une légère solubilité du cérium dans le platine, n'excédant pas à 1 % at., par analyse métallographique des alliages riches en platine. Cette solubilité, même faible, peut paraître surprenante si on considère la différence entre les rayons atomiques des deux éléments : $r_{\text{Ce}} = 1,37 r_{\text{Pt}}$.

L'existence de l'alliage le plus riche en cérium, Ce_7Pt_3 , a été proposée par Olcese [73Olc] dans une étude cristallographique générale des phases binaires TR_7T_3 (TR = lanthanide et T = élément du groupe VIII B) réalisée par diffraction des rayons X et par métallographie. Olcese a trouvé une structure hexagonale de type Th_7Fe_3 , groupe d'espace $P6_3mc$ ($a = 10,204 \text{ \AA}$ et $c = 6,399 \text{ \AA}$). Il a aussi noté que le volume de la maille Ce_7T_3 était anormalement faible par rapport au comportement linéaire observé avec les autres lanthanides. Cette anomalie a été attribuée à une valence du cérium supérieure à 3 (3,1 pour Ce_7Pt_3). La structure cristallographique du composé a été confirmée ensuite par Le Roy et *coll.* [78Ler], puis par Trovarelli et *coll.* [97Tro]. Aucun affinement de structure complet n'a été réalisé à ce jour. Nous donnons dans le tableau I-3 les paramètres structuraux de la phase isotype Th_7Fe_3 [73Kuz].

Tableau I-3: Paramètres structuraux de Th_7Fe_3 [73Kuz]

| Th_7Fe_3 | | Groupe d'espace : $P6_3mc$ | | Prototype : Th_7Fe_3 | |
|--------------------------|------|----------------------------|--------|--------------------------------------|--|
| $a = 9,85 \text{ \AA}$ | | $c = 6,75 \text{ \AA}$ | | $T = 300 \text{ K}$ | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Th(1) | $2b$ | 0,3333 | 0,6667 | 0,06 | |
| Th(2) | $6c$ | 0,126 | 0,874 | 0,250 | |
| Th(3) | $6c$ | 0,544 | 0,456 | 0,03 | |
| Fe | $6c$ | 0,815 | 0,185 | 0,33 | |

La seule étude cristallographique du composé Ce_3Pt_2 a été réalisée par Le Roy et *coll.* [77Ler] dans le cadre d'une étude plus générale sur les composés de formule TR_3T_2 , avec T = Rh, Pd et Pt, menée par diffraction des rayons X sur poudre. Les auteurs ont proposé une structure rhomboédrique, isotype de Er_3Ni_2 , groupe d'espace $R\bar{3}$ ($a = 8,981 \text{ \AA}$ et $c = 17,078 \text{ \AA}$). La structure de la phase isotype Er_3Ni_2 [77Ler] est donnée dans le tableau I-4.

Tableau I-4: Paramètres structuraux de Er_3Ni_2 [74Mor]

| Er_3Ni_2 | | Groupe d'espace : $R\bar{3}$ | | | |
|--------------------------|-------|------------------------------|--------|---------------------|--|
| $a = 8,472 \text{ \AA}$ | | $c = 15,680 \text{ \AA}$ | | $T = 300 \text{ K}$ | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Er(1) | $3b$ | 0 | 0 | 0,5 | |
| Er(2) | $6c$ | 0 | 0 | 0,2915 | |
| Er(3) | $18f$ | 0,2357 | 0,9825 | 0,0930 | |
| Ni | $18f$ | 0,580 | 0,9771 | 0,0630 | |

CePt a été découvert par Dwight et *coll.* [65Dwi] alors qu'ils étudiaient les composés équiatomiques lanthanide - élément du groupe VIII B. Ces auteurs ont trouvé une structure orthorhombique de type CrB ($a = 3,921 \text{ \AA}$, $b = 10,920 \text{ \AA}$ et $c = 4,524 \text{ \AA}$) qui a été confirmée par Krikorian [71Kri], Palenzona et *coll.* [78Pal], Gignoux et *coll.* [83Gig, 84Gig] et Gomez Sal et *coll.* [93Gom]. Il est à noter que le diagramme de diffraction des neutrons donné par ces derniers auteurs présente des réflexions supplémentaires qui ont été attribuées à une phase orthorhombique de type TbNi, présente en faible quantité ($< 5\%$). La structure TbNi résulte d'une distorsion de la structure CrB. Le tableau I-5 reprend les résultats de l'affinement de structure réalisé par Gomez Sal et *coll.* à 1,5 K [93Gom]. L'observation métallographique des alliages préparés au four à arc [65Dwi] et par calorimétrie dynamique différentielle [78Pal] a révélé que les échantillons bruts de fusion étaient tous monophasés, ce qui suggère une formation congruente du composé.

Tableau I-5: Paramètres structuraux de CePt [93Gom]

| CePt | | Groupe d'espace : $Cmcm$ | | | Prototype : CrB | |
|-------------------------|------|--------------------------|-------|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| $a = 3,884 \text{ \AA}$ | | $b = 10,845 \text{ \AA}$ | | $c = 4,517 \text{ \AA}$ | | $T = 1,5 \text{ K}^*$ |
| Atome | Site | x | y | z | | |
| Ce | $4c$ | 0 | 0,136 | 1/4 | | |
| Pt | $4c$ | 0 | 0,413 | 1/4 | | |

* Paramètres de maille à 300 K [83Gig] : $a = 3,918 \text{ \AA}$, $b = 10,908 \text{ \AA}$, $c = 4,527 \text{ \AA}$

Le composé Ce_3Pt_4 a été découvert par Palenzona [77Pal] au cours d'une étude structurale de la série TR_3Pt_4 . Sa structure, confirmée par Stewart et *coll.* [98Ste], est rhomboédrique de type Pu_3Pd_4 , groupe d'espace $R\bar{3}$ ($a = 13,653 \text{ \AA}$ et $b = 5,780 \text{ \AA}$).

Tableau I-6: Paramètres structuraux de Pu_3Pd_4 isotype de Ce_3Pt_4 [77Pal]

| Pu_3Pd_4 | | Groupe d'espace : $R\bar{3}$ | | |
|--------------------------|-------|------------------------------|-------|---------------------|
| $a = 13,344 \text{ \AA}$ | | $c = 5,744 \text{ \AA}$ | | $T = 300 \text{ K}$ |
| Atome | Site | x | y | z |
| Pd(1) | $3a$ | 0 | 0 | 0 |
| Pd(2) | $3b$ | 0 | 0 | 0.5 |
| Pd(3) | $18f$ | 0.273 | 0.218 | 0.278 |
| Pu | $18f$ | 0.044 | 0.211 | 0.237 |

Zachariassen [49Zac] a identifié le composé intermétallique $CePt_2$ qui cristallise dans le système cubique avec une structure type $MgCu_2$, groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ($a = 7,714 \text{ \AA}$). Son existence et sa structure ont été confirmées par Dwight [61Dwi]. Moriarty et *coll.* [66Mor] ont proposé l'existence du composé $CePt_3$ qui cristallise suivant une structure cubique de type $AuCu_3$. Ce résultat a été remis en cause, en particulier par Harris [68Har, 73Har] qui a

proposé, par extrapolation des paramètres de maille, l'existence d'un large domaine d'homogénéité pour le composé CePt_2 : 65,5 – 75,7 at.% Pt à 900°C. Hypothèses et résultats confirmés par Krikorian [71Kri], Joseph et coll. [72Jos], Erdmann et coll. [73Erd], Barberis et coll. [80Bar], Rambabu et coll. [82Ram], Sampathkumaran et coll. [83Sam], Mihalisin et coll. [84Mih] et Chen et coll. [06Che].

Dans un alliage brut de fusion de composition nominale CePt_2 , Joseph et coll. [72Jos] ont observé deux phases coexistantes par métallographie alors qu'un échantillon de même composition recuit à 1350°C pendant 15 minutes, refroidi à 10°C/min jusqu'à 700°C, puis trempé jusqu'à température ambiante, apparaît monphasé. Ces derniers en ont déduit que la phase CePt_2 se formait de manière péritectique. Ils ont par ailleurs noté la réactivité de l'alliage avec l'oxygène qui entraîne la formation de fissures transgranulaires. Notons que Massalski et coll. [90Mas] n'ont pas retenu l'hypothèse d'une formation péritectique puisqu'ils ont proposé pour CePt_2 une formation congruente, par analogie avec le composé NdPt_2 .

Dans le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur un alliage de composition CePt_3 , Harris [68Har] a détecté un léger écart de certaines réflexions par rapport au diffractogramme de CePt_2 . Ce phénomène a été attribué à une légère distorsion de la phase cubique de type MgCu_2 lors du refroidissement à température ambiante. Les métallographies ont de plus révélé une transformation par cisaillement [68Har, 73Har], confirmant ainsi cette hypothèse. Enfin, Dwight [61Dwi] a remarqué que ces phases de Laves explosaient aléatoirement dans le four à arc pendant la synthèse.

Tableau I-7: Paramètres structuraux de CePt_2 [91Pea]

| CePt ₂ | | Groupe d'espace : $Fd\bar{3}m$ | | Prototype : MgCu ₂ | |
|----------------------------------|-------|--------------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| $a = 7,723 \text{ \AA}$ [61Dwi]* | | | $T = 300 \text{ K}$ | | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Ce | $8a$ | 0 | 0 | 0 | |
| Pt | $16d$ | 5/8 | 5/8 | 5/8 | |

* Paramètre de maille pour la composition CePt_3 : $a = 7,650 \text{ \AA}$ [68Har]

Le composé CePt_5 a été identifié par Dwight [61Dwi] qui a proposé une structure hexagonale de type CaCu_5 , groupe d'espace $P6/mmm$ ($a = 5,369 \text{ \AA}$ et $b = 4,385 \text{ \AA}$), plus tard confirmée par Bronger [67Bro], Krikorian [71Kri], Adroja et coll. [89Adr], Tang et coll. [89Tan] et Blazina et coll. [93Bla]. Voronova et coll. [83Vor] ont détecté un palier eutectique entre le platine et CePt_5 à $1575 \pm 15^\circ\text{C}$. Ces derniers ont estimé la composition eutectique à environ 92 % at. Pt.

Tableau I-8: Paramètres structuraux de CePt_5 [91Pea]

| CePt ₅ | | Groupe d'espace : $P6/mmm$ | | Prototype : CaCu ₅ | |
|-------------------------|------|---------------------------------|-----|-------------------------------|--|
| $a = 5,369 \text{ \AA}$ | | $c = 4,385 \text{ \AA}$ [61Dwi] | | $T = 300 \text{ K}$ | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Ce | $1a$ | 0 | 0 | 0 | |
| Pt(1) | $2c$ | 1/3 | 2/3 | 0 | |
| Pt(2) | $3g$ | 1/2 | 0 | 1/2 | |

En conclusion, on peut noter que toutes les phases recensées dans le diagramme de phases du système Ce-Pt apparaissent également avec les terres-rares de volume semblable (e.g. La, Pr, Nd) et avec les autres éléments métalliques de groupe VIII B du tableau périodique (e.g. Ni, Pd, Rh). D'un point de vue thermodynamique, à part les systèmes Nd-Pt (Fig. I-1), Ce-Rh (Fig. I-3-a), Ce-Ru (Fig. I-3-b), aucun diagramme de phases des systèmes binaires Ce-M, M = élément de la mine du platine, (Fig. I-3) ou TR-Pt (Fig. I-4) n'a été étudié complètement. Les figures I-3 et I-4 ci-dessous présentent quelques systèmes binaires des familles mentionnées parmi les plus étudiés.

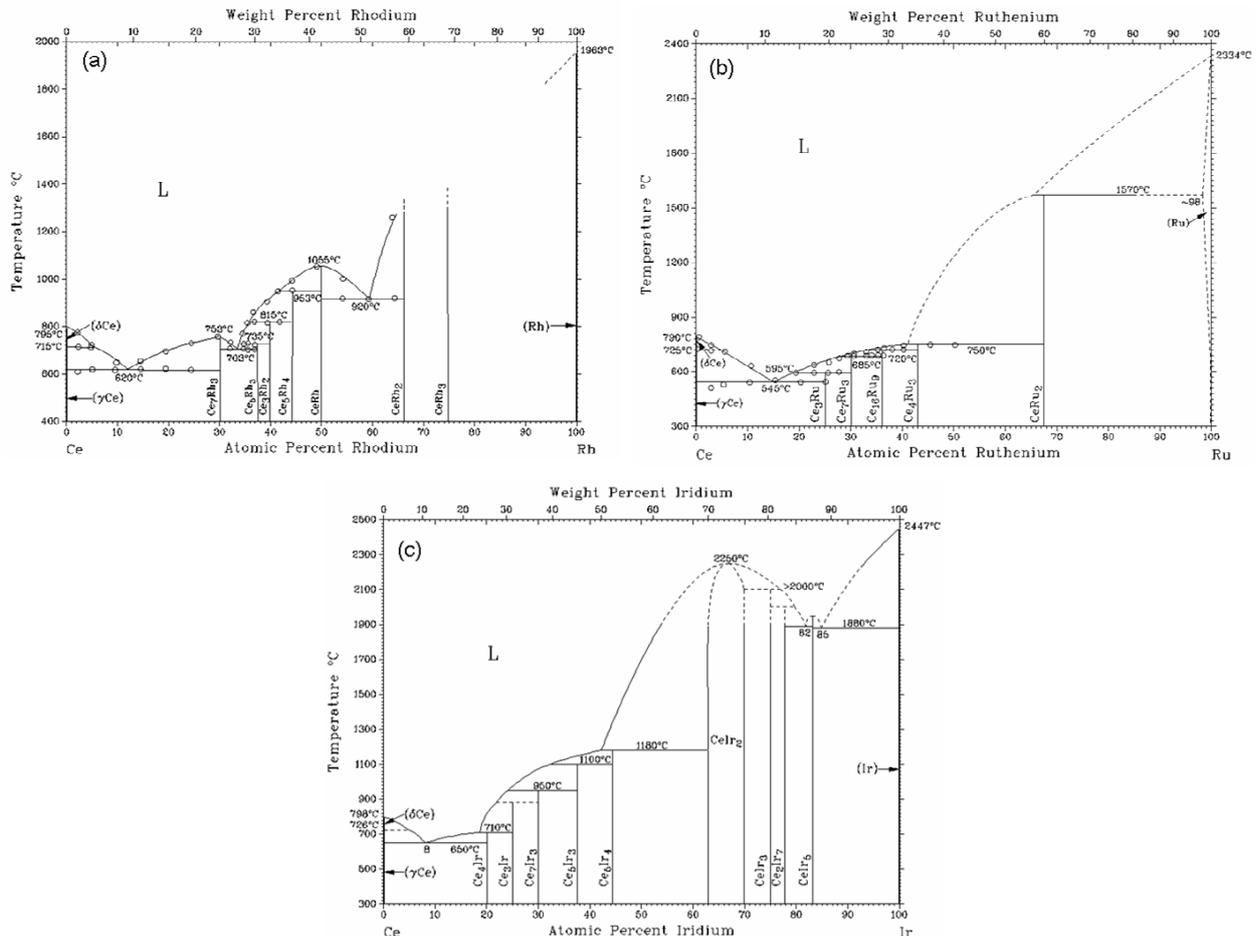


Figure I-3 : Diagrammes de phases des systèmes binaires (a) Ce-Rh [93Pal], (b) Ce-Ru [91Pal] et (c) Ce-Ir [90Mas], homologues avec le système Ce-Pt.

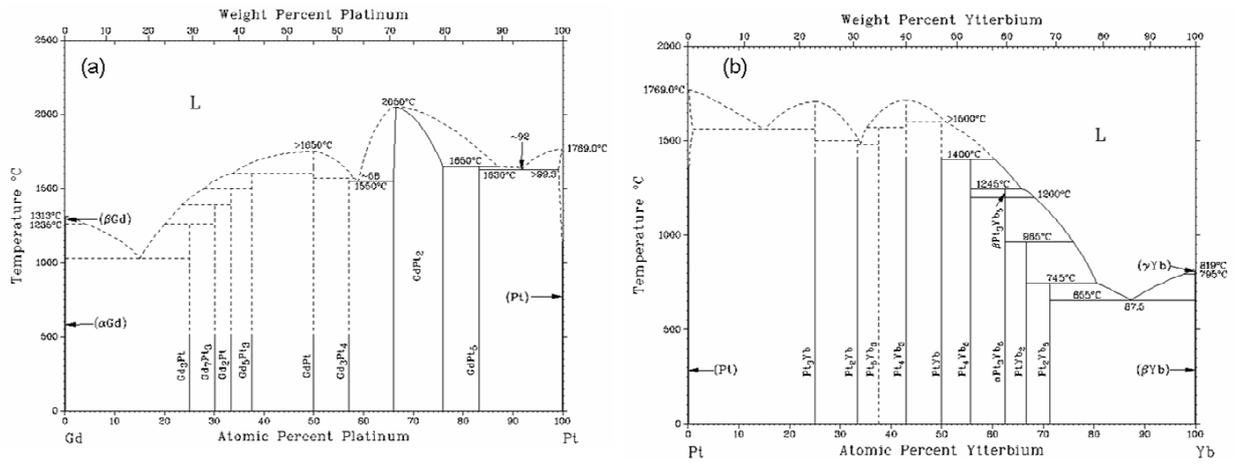


Figure I-4 : Diagrammes de phases des systèmes binaires (a) Gd-Pt [90Mas] et (b) Yb-Pt [90Mas], homologues avec le système Ce-Pt.

CHAPITRE 2

Techniques Expérimentales

II- Techniques Expérimentales

Les travaux antérieurs réalisés sur les systèmes contenant des terres rares, en particulier les études thermodynamiques et structurales des alliages Ce-Au réalisées par Ait Chaou [05Ait], nous informent sur la difficulté de l'étude de tels alliages, principalement en raison de l'oxydation rapide des éléments de terres rares. Cette difficulté se pose tant au niveau de la synthèse des échantillons que de leur analyse.

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales mises au point et les précautions que nous avons été amenées à prendre afin de limiter la contamination des échantillons vis-à-vis de l'oxygène et des matériaux utilisés comme creusets.

II-1 Préparation des échantillons métalliques

II - 1 - 1 Synthèse des alliages de terres rares

Les alliages ont été obtenus par fusion au four à arc à partir des éléments purs, utilisés sous forme de fils ou de morceaux. La pureté des éléments de départ, leurs impuretés principales et le fournisseur sont reportés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Caractéristiques des éléments purs utilisés pour la synthèse des alliages.

| Élément | Forme | Pureté | Impuretés (ppm) | Fournisseur |
|---------|-------------------------|--------|---|------------------------------|
| Ce | Morceaux métalliques | 99,9% | Al 500, Ca<100, Fe<140, La<300, Mg<100, Nd<700, Si<50 | Aldrich ; Strem Chemicals |
| Pt | fil, $\Phi = 1$ et 2 mm | 99,95% | Ag 40, Au 10, Cu 10, Fe 10, Pb 5, Pd 40, Rh 20, Si 20 | Good Fellow |

Il peut être intéressant de préciser ici l'importance du choix du fournisseur de la terre rare. En effet, des résultats de diffraction de rayons X et d'analyse thermique différentielle (ATD) totalement incohérents ont été obtenus lors de l'analyse d'échantillons de même composition mais préparés à partir de cérium provenant de deux fournisseurs différents. Pour comprendre cette incohérence, les deux références de cérium ont subi une ATD. Le cérium présente deux transformations allotropiques à 61°C et 726°C [78Kos, 86Gsc] et il fond à 797°C (798°C d'après [90Mas], 796°C d'après [05Ait]). La courbe d'analyse thermique différentielle du cérium fourni par Aldrich (Fig. II-1-a) est conforme à ces valeurs alors que celle du cérium fourni par Strem Chemicals (Fig. II-1-b) présente des transformations invariantes à 416 °C et 706 °C et le franchissement d'une nappe (ou courbe) de liquidus à 763 °C, qui témoignent de la contamination du cérium.

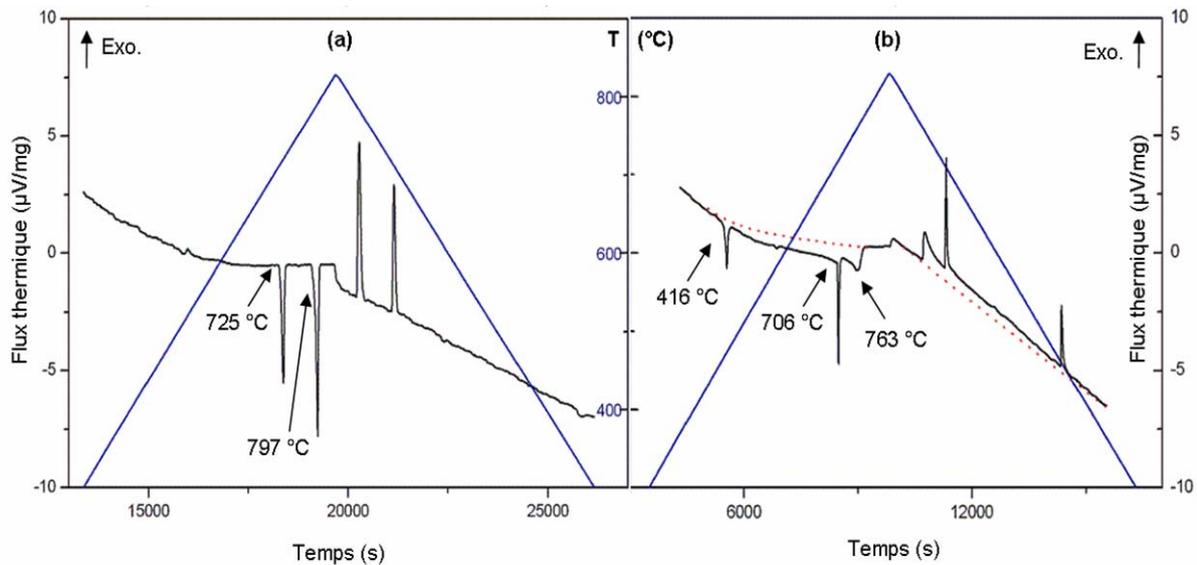


Figure II-1 : Analyse thermique différentielle sur le cérium d'Aldrich (a) et le cerium de Strem Chemicals (b)

Les synthèses ont été réalisées au four à arc sous une atmosphère d'argon d'environ 300 mbar après plusieurs purges (vide primaire = 4.10^{-3} mbar). Le four à arc nous permet de fondre les alliages dans un creuset de cuivre refroidi à l'eau, sans aucune réactivité des échantillons avec le creuset. Une vue d'ensemble de l'appareillage est représentée sur la figure II-2. La particularité de ce four réside dans la possibilité d'incliner le creuset de cuivre permettant ainsi de faire rouler l'alliage fondu et d'améliorer l'homogénéité du liquide.

Des échantillons de masse variant de 200 à 300 mg ont été préparés. L'incertitude élargie ($U = \frac{2a}{\sqrt{3}}$) sur la composition des échantillons après pesée par une balance numérique a été calculée à 0,25 % at. Avant chaque synthèse, un morceau de Ce est fondu plusieurs fois dans le creuset pour absorber l'oxygène résiduel. Le platine et le cérium (malgré une température de fusion relativement basse, 797°C) ne présentent pas de valeur de pression de vapeur saturante élevée ($7,2.10^{-5}$ atm. pour Ce et $1,1.10^{-6}$ atm. pour Pt à 1900 °C). Ainsi, après plusieurs fusions, afin d'assurer l'homogénéité des lingots, les pertes de masse peuvent être négligées. En effet, en supposant que seul le cérium est perdu lors de la fusion – ce qui correspond au cas extrême compte tenu des valeurs de pressions de vapeurs saturantes des deux éléments –, les pertes de masses conduisent à augmenter la composition des échantillons de 0,3 % at. Pt. Finalement, en appliquant la loi de propagation des incertitudes, l'incertitude élargie ($U = 2u$) sur la composition des échantillons (après pesée et fusion) est de $\pm 0,4$ % atomique.

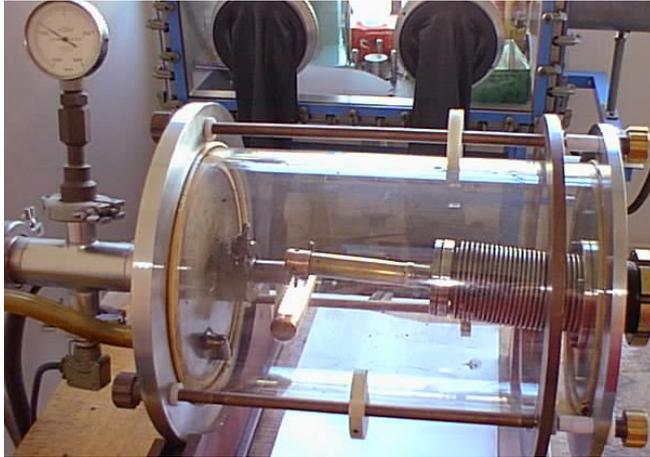


Figure II-2: Vue d'ensemble de l'appareillage de synthèse au four à arc.

On peut mentionner une curiosité de ces alliages qui a également été observée par nos prédécesseurs. Certains alliages, dans le domaine de composition 66,6-69 % at. Pt, explosent de façon plus ou moins aléatoire après avoir été fondus une première fois au four à arc (Fig. II-3). Ce phénomène, qui découle certainement des propriétés spécifiques des phases de Laves, a déjà été observé par Dwight [61Dwi] lors de la synthèse de différents composés de structure C15. Nous avons mesuré des microduretés voisines de 800 Hv pour cette phase, ce qui pourrait témoigner d'un taux de contraintes particulièrement élevé, qui ne supporte pas l'expansion volumique rapide engendrée lors de fusions successives au four à arc. Toutefois, la phase CePt_2 étant congruente, les alliages bruts de fusion sont obtenus monophasés dans ce domaine de composition, ce qui ne gêne pas l'analyse des morceaux issus des échantillons « explosés ». Par ailleurs, le phénomène peut être évité sans conséquence en ne réalisant qu'une seule fusion. Pour cela, il faut prendre soin d'assurer une bonne homogénéité du liquide, en inclinant le four à arc avant la solidification.

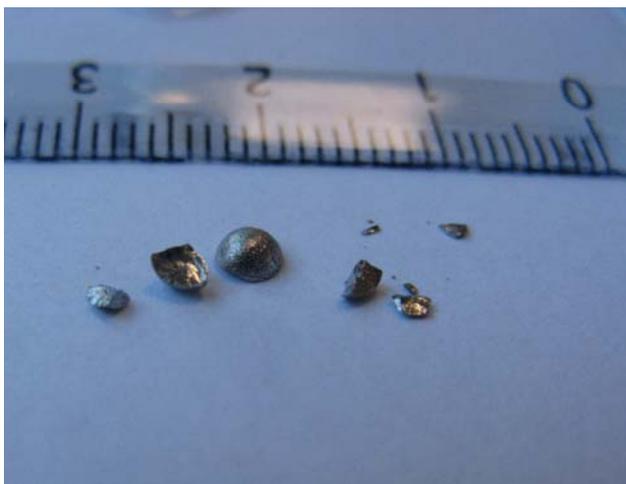


Figure II-3 : Un alliage de composition $\text{Ce}_{0,333}\text{Pt}_{667}$ qui se casse en plusieurs morceaux lors de la synthèse au four à arc.

II-1-2 Traitements thermiques

Après fusion au four à arc, les échantillons sont soumis à divers traitements thermiques : recuits avec refroidissement lent et recuits de mise à l'équilibre suivis de trempe.

a) Recuits avec refroidissement lent

Les alliages fondus au four à arc sont scellés dans des tubes de silice (SiO_2) sous argon pour réaliser des recuits d'homogénéisation, de mise à l'équilibre (pour l'identification des phases coexistantes) ou de recristallisation pour améliorer la qualité des analyses par diffraction des rayons X. Pour éviter les réactions entre la silice et l'alliage réducteur, les échantillons sont enveloppés dans une feuille de tantale. Des éléments très réducteurs, réactifs vis-à-vis de l'oxygène (Ce, Zr et Ti), ont été utilisés comme « getter » *in situ* lors des recuits à haute température (Fig. II-4).

Les recuits ont été réalisés dans des fours à moufle ou tubulaires ; la température de recuit est étalonnée et vérifiée par un thermocouple indépendant du thermocouple de régulation. La température des recuits est mesurée avec une précision de $\pm 10^\circ\text{C}$.

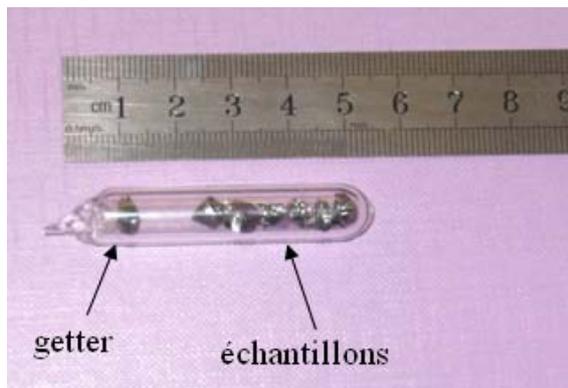


Figure II-4 : Échantillons destinés au recuit, scellés sous atmosphère inerte dans un tube de quartz avec «getter».

b) Recuits de mise à l'équilibre suivis de trempe

Pour figer les états d'équilibre à l'état solide ($T < 1100^\circ\text{C}$), les recuits de plusieurs mois (1 à 2 mois à 1000°C , 2 à 4 mois à 600°C , 6 à 11 mois à 400°C) ont été suivis de trempes à l'eau. Une vitesse de refroidissement suffisante est obtenue en cassant les tubes de quartz dans l'eau lors de la trempe.

II-2 Les méthodes de caractérisation

Nous avons déjà mentionné que la réactivité des alliages vis à vis de l'oxygène constitue la principale difficulté de cette étude. Un soin particulier a donc été apporté aux analyses en particulier à celles réalisées à haute température pour éviter l'oxydation des échantillons.

II-2-1 Les caractérisations physico-chimiques et les analyses de composition

a) Métallographie par microscopie optique

La métallographie optique permet une analyse qualitative liée à la morphologie des composés révélée après polissage et attaque chimique. Cet examen nous donne de précieuses informations sur la microstructure des alliages, le nombre de phases en présence et leur type de formation (composés à fusion congruente, péritectique, ...). L'appareillage que nous avons utilisé est un microscope optique Axiotech 100, équipé d'un filtre polariseur, qui permet des grossissements (grandissement de l'objectif \times grossissement de l'oculaire) de 50 à 1000 fois. Après polissage de l'échantillon (1/4 de micron), la microstructure (contraste de phase, joints de grains) est révélée par attaque chimique. Le tableau II-2 donne un aperçu des solutions utilisées, des dilutions et des temps d'immersion en fonction de la composition des alliages à caractériser.

Tableau II-2 : Réactifs d'attaque utilisés pour les études métallographiques

| Attaquant Alliages | H ₂ O ₂ -NH ₄ OH 28-32 (% Vol.) | HCl-HNO ₃ (Eau régale) 66,6-33,3 (% Vol.) | |
|-----------------------|--|--|----------------|
| | | Diluée 60 fois | Diluée 10 fois |
| Riche Ce | 1-3 minutes | 2-10 secondes | - |
| Riche Pt | - | - | 10-30 secondes |

L'oxydation rapide des échantillons dans la partie centrale et la partie riche en cérium du système rend difficile la métallographie de ces alliages et influe sur la qualité des images obtenues. La figure II-5, qui représente deux clichés pris à seulement 15 secondes d'intervalle, illustre la réactivité des alliages Ce-Pt dans la région équiatomique et la difficulté de l'étude qui en découle. Après une attaque chimique de 2 secondes à l'eau régale diluée 60 fois, le contraste de phase est révélé, mais l'oxydation de l'alliage se poursuit durant l'observation au microscope optique (à l'air). On observe la propagation de fissures (Fig. II-5-b) qui conduisent très rapidement (quelques minutes) à la destruction de l'échantillon.

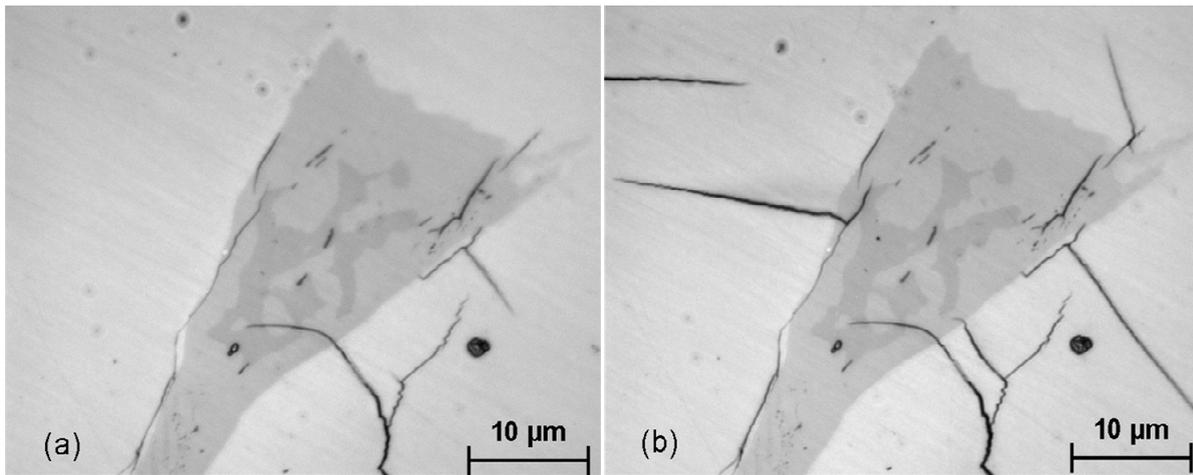


Figure II-5 : Progression de fissures superficielles générées par oxydation en 15 secondes dès le début de l'analyse métallographique d'un alliage de composition $\text{Ce}_{0,58}\text{Pt}_{0,42}$ recuit à 1050°C et trempé. Nous avons réalisé une attaque chimique de 2 secondes à l'eau régale diluée 60 fois.

La proportion des phases coexistantes dans les alliages biphasés équilibrés a été estimée en utilisant une méthode de comptage par points. Connaissant au moins la composition massique de l'une des phases en équilibre ainsi que la composition globale de l'échantillon, l'utilisation de la règle des leviers inverses nous a apporté souvent des renseignements complémentaires.

b) Les mesures de microdureté

Les analyses métallographiques ont été complétées par la mesure des microduretés Vickers, réalisées à l'aide d'un microduromètre TestWell à empreinte pyramidale. Cette propriété s'est révélée être un moyen de caractérisation complémentaire fort utile, particulièrement dans la partie centrale du diagramme, et dans les régions où les structures cristallines étaient mal définies.

c) Microscopie Électronique à Balayage (MEB) / Analyse chimique EDX

Le microscope que nous avons utilisé allie l'observation microscopique à l'analyse quantitative. La composition chimique d'une phase peut être estimée par l'analyse des raies de fluorescence émises par les éléments constitutifs de la phase sous l'interaction du faisceau d'électrons incident, produit par un microscope ou une microsonde électronique.

L'appareil que nous avons utilisé est un microscope électronique à balayage conventionnel Jeol 6400, à filament de tungstène. L'analyse du rayonnement X est effectuée par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) avec une tension d'accélération de 20 kV, en utilisant les radiations Ce-L_α (4,287 keV) et Pt-L_α (9,441 keV). La précision des analyses

ne peut pas être raisonnablement prise en deçà de 1 % at., comme le montre le tableau II-3, dans lequel sont reportés les résultats des analyses des phases stœchiométriques Ce_3Pt_2 , Ce_3Pt_4 et $CePt_5$.

Tableau II-3 : Résultats des analyses EDX réalisées sur les phases stœchiométriques Ce_3Pt_2 , Ce_3Pt_4 et $CePt_5$.

| Phase | Composition de l'échantillon (% at. Pt)* | Valeur obtenue par EDX (% at. Pt) |
|------------|--|-----------------------------------|
| Ce_3Pt_2 | $40,0 \pm 0,4$ | $39,3 \pm 0,9$ |
| Ce_3Pt_4 | $57,1 \pm 0,4$ | $56,8 \pm 0,8$ |
| $CePt_5$ | $83,3 \pm 0,4$ | $82,7 \pm 0,8$ |

* composition déterminée par la pesée des éléments purs. L'incertitude élargie est calculée d'après la loi de propagation des incertitudes, en utilisant un afficheur numérique pour la pesée soit une loi rectangle pour l'estimation de l'incertitude de pesée.

d) Diffraction des rayons X (DRX)

Diffraction des rayons X sur poudre :

Tous les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Notre laboratoire dispose d'un diffractomètre à compteur courbe (INEL) avec une anticathode de cobalt (CPS120 $2\theta = 10^\circ$ - 120° , $\lambda(Co_{K\alpha}) = 0,667 \lambda(Co_{K\alpha1}) + 0,333 \lambda(Co_{K\alpha2}) = 1,7903 \text{ \AA}$, calibration avec ZnO). Le silicium a été systématiquement utilisé comme étalon interne pour corriger l'erreur systématique de position. Afin de limiter l'oxydation des poudres, les échantillons ont été analysés sous vide primaire. Au cours de la collecte du diagramme, la poudre demeure immobile ; la nature des échantillons ne permet pas d'utiliser un capillaire tournant. Il s'ensuit qu'une orientation préférentielle de la poudre, même légère, entraîne des variations importantes des intensités intégrées des différentes réflexions. En outre, les données enregistrées ne permettent pas de réaliser des affinements structuraux complets par la méthode Rietveld. C'est pourquoi les diagrammes expérimentaux ont été systématiquement comparés aux diagrammes modélisés à l'aide du logiciel PowderCell à partir des données cristallographiques de la littérature : paramètres de maille de la phase considérée du système Ce-Pt et paramètres de position de la structure type correspondante. L'affinement des paramètres de maille a été réalisé par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel CELREF [99Lau]. Le logiciel CARINE a été utilisé pour représenter les différents arrangements atomiques.

Diffraction des rayons X sur monocristal :

Une cristallisation insuffisante de la poudre, en particulier pour les composés qui ne sont stables qu'à haute température, peut conduire à des diagrammes inexploitable ce qui ne permet pas de faire la comparaison avec les diagrammes des phases homologues. Dans ce cas,

nous avons eu recours à la diffraction des rayons X sur monocristal. Il va de soi que cela n'est possible que lorsque la configuration du diagramme d'équilibre est propice à la croissance des grains avec un équilibre solide - liquide. Nous avons alors utilisé un diffractomètre CAD4 (ENRAF_NONIUS) équipé d'un tube au molybdène et d'un monochromateur en graphite. Un balayage systématique et aléatoire de l'orientation du cristal permet de collecter 25 réflexions qui sont ensuite utilisées pour déterminer une matrice d'orientation et une maille possible. Pour s'assurer de la justesse du résultat, l'opération est répétée plusieurs fois et une collecte partielle d'intensités est réalisée à partir de la maille trouvée. Compte tenu de l'oxydation rapide des cristaux sous atmosphère normale et de la durée d'une collecte complète, il n'a pas été possible de procéder à un affinement de structure complet. A partir des paramètres de maille observés, de l'analyse des éventuelles extinctions systématiques qui donne des indications sur les groupes d'espace possibles et de la littérature, nous pouvons vérifier si la structure est isotype d'une structure connue ou s'il s'agit d'une structure originale. Dans le premier cas, nous proposons cette structure pour le composé concerné.

II-2-2 Analyse thermique différentielle couplée à la thermogravimétrie (ATD/TG)

L'analyse thermique différentielle (ATD), réalisée sur un appareil Setaram TGA92, permet de déterminer les températures des transitions de phase, principalement du 1^{er} ordre (avec chaleur latente) jusqu'à 1740°C. Une canne DCS plus sensible a également été utilisée dans un domaine de température plus restreint (jusqu'à 1500°C). Les expériences ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, pour des échantillons de masse variant de 100 à 150 mg. L'étalonnage des cannes d'ATD et de DSC a été réalisé par fusion de divers éléments purs, Al (660,33°C), Au (1064,18°C) et Ni (1455°C) [04Set]. Les analyses ont été réalisées sous une atmosphère d'argon après plusieurs purges (vide primaire = 4.10^{-3} mbar) en présence d'un morceau de zirconium pour piéger l'oxygène résiduel.

Deux types de creusets ont été utilisés : alumine (Al_2O_3) et tungstène (W). Les travaux réalisés auparavant sur le système Ce-Au [05Ait] ont révélé la forte réactivité des alliages riches en cérium avec les creusets d'alumine, l'utilisation des creusets de Al_2O_3 a donc été réservée à l'analyse des alliages riches en platine, à partir de 67 % at. Pt, pour lesquels aucune réactivité avec les creusets n'a été observée. L'utilisation des creusets de W a également été limitée pour l'analyse des alliages jusqu'à 67 % at. Pt, une forte réactivité (diffusion du W dans l'alliage, fig. II-6-a) avec les alliages riches en platine ayant en effet été observée. La métallographie représentée sur la figure II-6-a montre une réactivité à l'interface d'un alliage riche en platine, $Ce_{0,24}Pt_{0,76}$, fondu dans un creuset de tungstène. L'analyse de la composition par EDX révèle une diffusion du tungstène depuis l'interface jusqu'au cœur de l'échantillon, tandis qu'aucune réactivité n'est observée avec les échantillons riches en cérium, $Ce_{0,60}Pt_{0,40}$, (Fig. II-6-b).

Notons que le couplage de l'analyse thermique différentielle à la thermogravimétrie permet de contrôler les prises de masses éventuelles, dues à la présence d'oxygène résiduel.

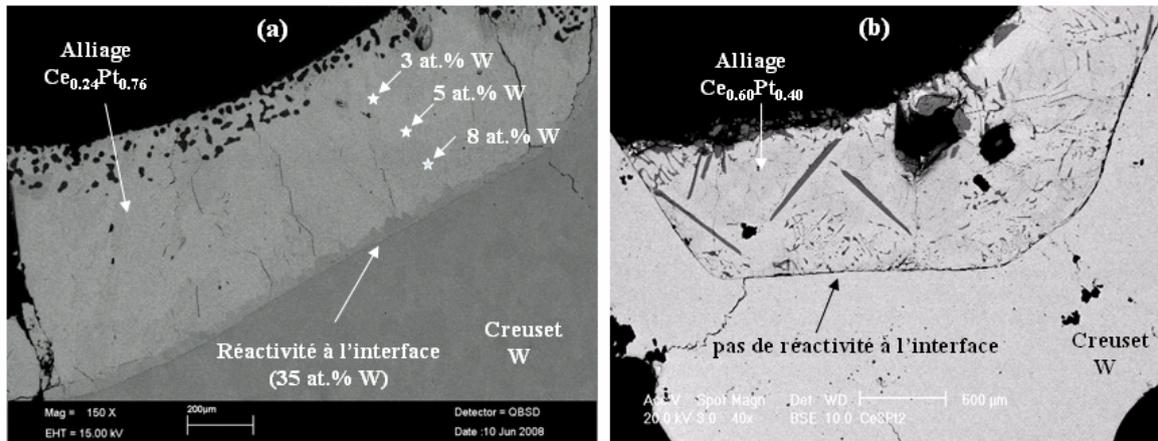


Figure II-6 : Micrographies électroniques en électrons rétrodiffusés de l'interface alliage-creuset après ATD/TG, illustrant la réactivité entre un échantillon riche en platine ($\text{Ce}_{0.24}\text{Pt}_{0.76}$) et le creuset de tungstène ; on observe une diffusion du W dans l'alliage (a). Aucune réactivité entre un échantillon riche en cérium ($\text{Ce}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$) et le creuset de tungstène n'est observée (b).

CHAPITRE 3

Le Diagramme de Phases du Système Ce-Pt

III- Le diagramme de phases du système Ce-Pt

Comme nous l'avons déjà mentionné en introduction, l'étude du système binaire Ce-Pt a été menée pour permettre l'optimisation des propriétés morphologiques et catalytiques de nano-composites Pt/CeO₂ et de nano-mousses de platine, fabriqués par oxydation de précurseurs métalliques Ce-Pt, sans oublier l'apport de nouvelles données thermodynamiques et structurales. Concernant les données cristallographiques, elles sont en effet nécessaires tant pour la détermination des équilibres entre phases du système que pour l'étude des mécanismes d'oxydation (de nano-structuration) de ces composés intermétalliques.

Nos premiers résultats d'analyse, révélant l'existence de nouveaux composés intermétalliques dans la partie riche en Ce, de stœchiométries voisines, se formant de manière péritectique, nous ont convaincus de la nécessité de conduire une étude globale du système. On comprend pourquoi tous les composés intermétalliques du système n'avaient pas été identifiés, compte-tenu de la complexité des équilibres rencontrés, dans cette région du système, et de l'oxydation rapide des alliages qui constitue une difficulté supplémentaire.

Suivant la méthodologie et les moyens analytiques exposés dans le chapitre II, nous proposons une nouvelle version du diagramme de phases Ce-Pt (Fig. III-1). Nous avons découvert trois nouveaux composés intermétalliques, Ce₅Pt₃, Ce₅Pt₄ et CePt_x (environ 82% at. Pt) et précisé les domaines de stabilité ainsi que les types de formation des phases présentes dans le système. L'emploi de creusets de tungstène, lors des analyses thermiques menées à haute température dans la partie riche en Ce, nous a permis de définir les équilibres solide-liquide (liquidus) impliquant ces phases très réactives. La plupart des structures cristallographiques déjà reportées ont été confirmées et nous précisons les structures des nouvelles phases que nous avons découvertes. Nous avons mesuré la microdureté Vickers de chaque phase du système (Fig. III-2). Cette propriété constitue une caractérisation complémentaire, particulièrement utile dans la partie centrale du diagramme, où les structures cristallographiques sont encore mal définies.

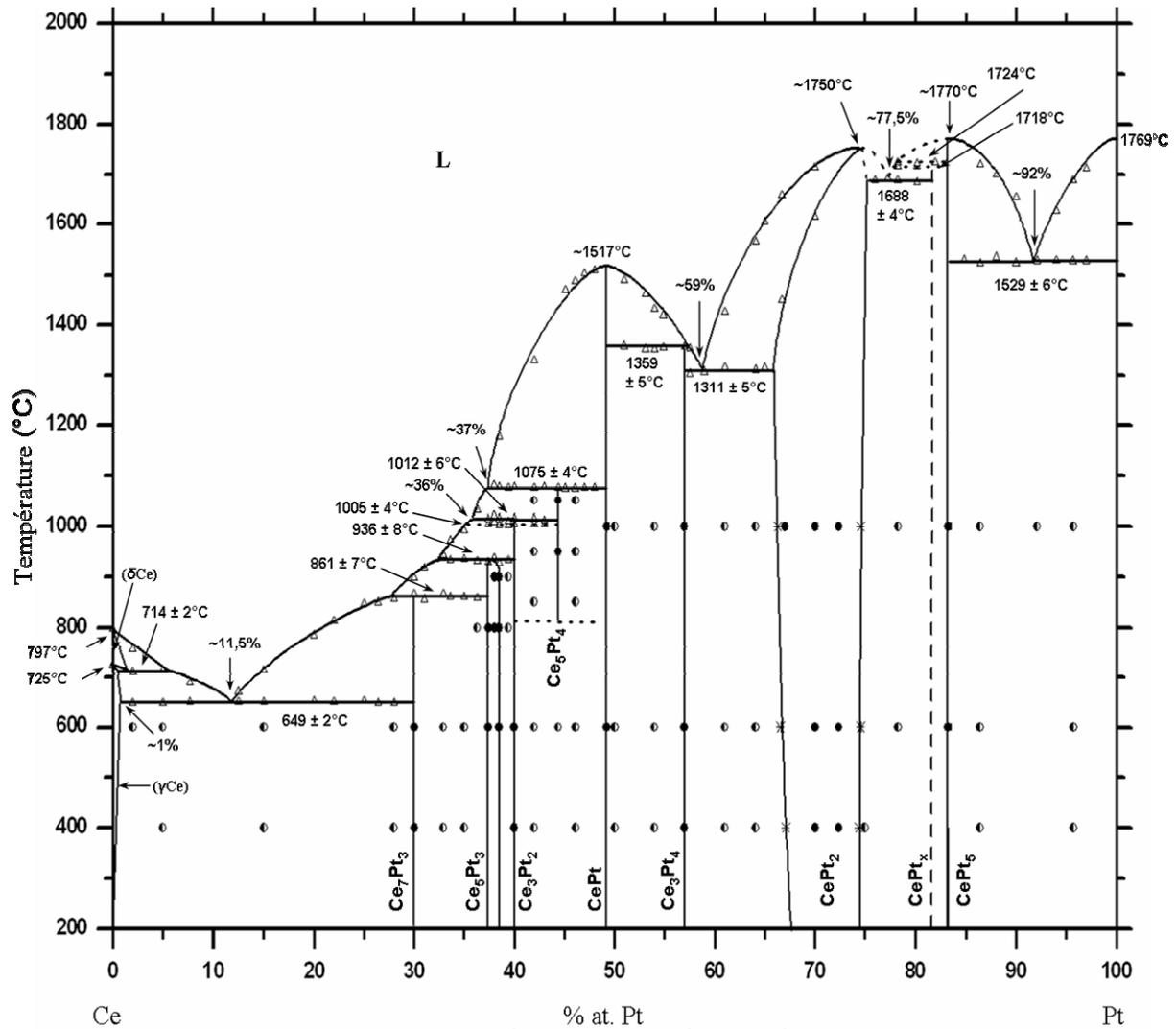


Figure III-1 : Le diagramme de phases du système Ce-Pt. Δ : ATD (accidents détectés lors de l'échauffement). \times : limite de phase par DRX \bullet : domaine monophasé \circ : domaine biphasé

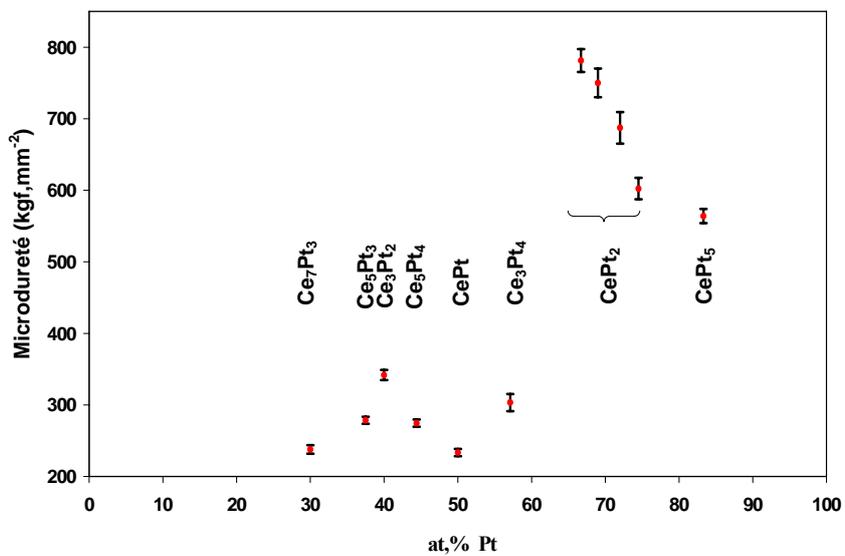


Figure III-2 : Microdureté Vickers des phases du système Ce-Pt.

a) Les solutions terminales

La température de fusion du platine pur est admise à 1769 °C [90Mas]. Concernant la solution terminale (Pt), les résultats des analyses EDX n'ont pas révélé de solubilité du cérium dans le platine ; aucune raie d'émission du cérium n'a été détectée par EDX sur la phase terminale pour un échantillon bi-phasé, CePt₅ + Pt. Ce résultat n'est pas surprenant si on compare le rayon atomique du Ce (1,85 Å) avec celui de Pt (1,35 Å). En revanche, il s'écarte légèrement des résultats antérieurs de Voronova et *coll.* [83Vor] qui proposent une faible solubilité du cérium, inférieure à 1 % at., d'après une analyse métallographique.

Le cérium présente quatre formes allotropiques, dont les températures de transformation sont : -177 °C pour la transformation $\alpha\text{Ce} \leftrightarrow \beta\text{Ce}$ [78Kos], 61°C pour $\beta\text{Ce} \leftrightarrow \gamma\text{Ce}$ [86Gsc], 726°C et 724°C sont proposées pour $\gamma\text{Ce} \leftrightarrow \delta\text{Ce}$, respectivement par [78Kos, 86Gsc] et [05Ait]. La température de fusion du cérium est reportée à 798°C par Massalski et *coll.* [90Mas] et 796°C par Ait Chaou [05Ait]. Nous avons mesuré, par analyse thermique différentielle, les températures de la transition $\gamma\text{Ce} \leftrightarrow \delta\text{Ce}$ et de la fusion du cérium pur à 725°C et 797°C, respectivement (Fig. II-1), les valeurs sont en accord avec les résultats antérieurs.

L'addition du platine au cérium, n'excédant pas 2% at., stabilise la phase haute température (δCe). Ainsi, la transition du cérium pur, $\gamma\text{Ce} \leftrightarrow \delta\text{Ce}$, conduit, dans le binaire, à un plateau métatectique, $(\delta\text{Ce}) \leftrightarrow (\gamma\text{Ce}) + \text{liquide}$, à $714 \pm 2^\circ\text{C}$. Une analyse de Tammann révèle que l'effet endothermique, associé à la réaction métatectique est maximal vers 2 % at. Pt. Le même cas de figure se retrouve dans les systèmes homologues Ce-Ag [84Sta], Ce-Au [05Ait] et Nd-Pt [71Kol], avec des solubilités des métaux nobles, Ag, Au et Pt, comparables dans les phases terminales (δCe) et (βNd).

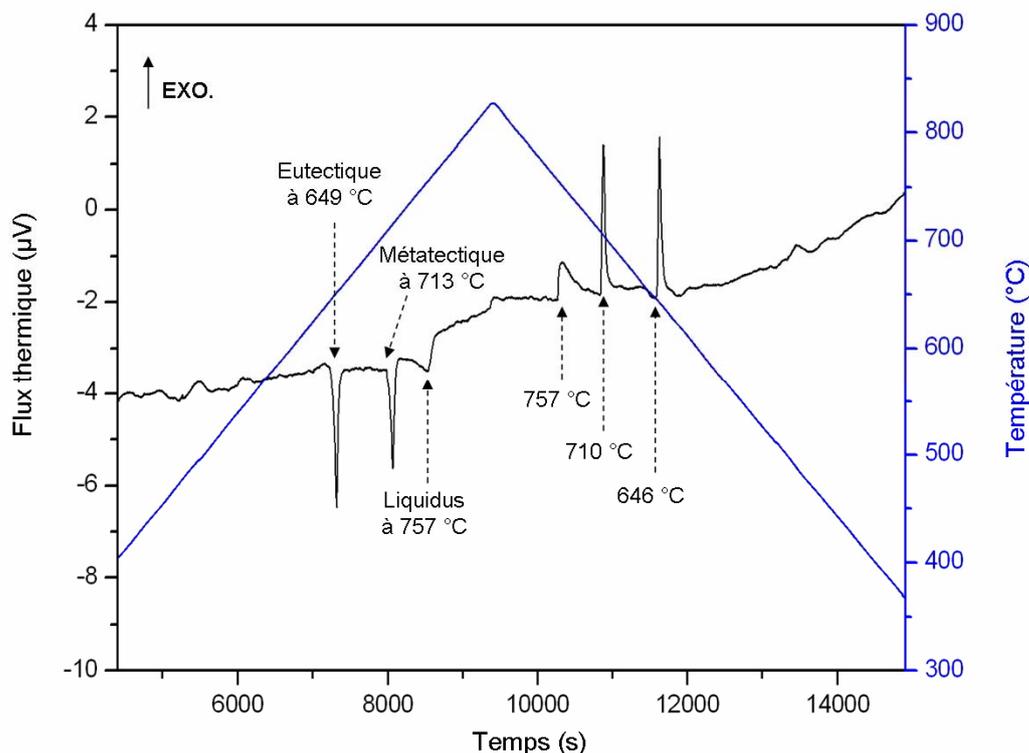


Figure III-3 : ATD d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,98}\text{Pt}_{0,02}$ ($m = 125$ mg) recuit 4 mois à 600°C , réalisée en creuset de tungstène ($P_{\text{Ar}} = 1$ atm, $v = 5^\circ\text{C}/\text{min}$). L'analyse montre deux transformations invariantes, détectées à 649°C et 713°C suivies par le franchissement du liquidus à 757°C . Une très légère hystérésis (3°C) est observée au refroidissement.

La figure III-3 représente une courbe ATD d'un alliage à 2 % at. Pt montrant le franchissement du palier eutectique, liquide $\leftrightarrow \text{Ce}_7\text{Pt}_3 + (\gamma\text{Ce})$, à 649°C , du palier métatectique à 713°C et du liquidus à 757°C . Une analyse de Tammann, appliquée à la transformation eutectique (Fig. III-4) à partir de dix échantillons, indique que la solubilité maximale du platine dans (γCe) n'excède pas 1 % at. à la température ($649 \pm 2^\circ\text{C}$) du palier, et situe la composition du point eutectique à 11,6 % at. Pt, le palier invariant se termine à environ 30 % at. Pt, ce qui est en accord avec la composition du premier composé intermétallique (Ce_7Pt_3).

Les mesures EDX réalisées sur des échantillons biphasés recuits et trempés depuis la température de 600°C confirment la faible valeur (1 % at.) de la solubilité du platine dans (γCe) . Ce résultat n'est pas surprenant au regard de la règle empirique de Hume-Rothery, puisque les rayons atomiques de Ce et de Pt diffèrent de plus de 20%. Quant à la composition eutectique, une analyse métallographique d'un alliage de composition 12 % at. Pt (Fig. III-5) confirme la valeur obtenue précédemment ; elle révèle en effet la microstructure très fine entre (γCe) (phase grise) et Ce_7Pt_3 (phase claire), caractéristique d'une cristallisation eutectique. D'autre part, l'extrapolation des courbes de liquidus limite la composition eutectique à 11,5 % at. Pt.

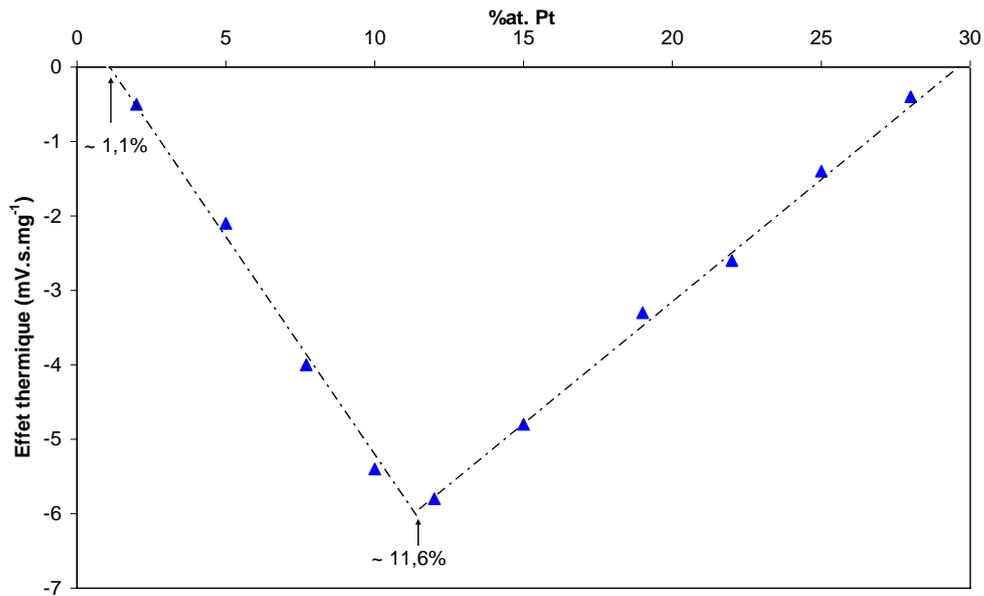


Figure III-4 : Le triangle de Tammann pour le palier eutectique à 649 ± 3 °C. L'extrapolation des données permet d'estimer la composition du point eutectique à 11,6 % at. Pt, la limite de solubilité de Pt dans (γ Ce) à environ 1,1 % at. à la température du palier, le palier se termine à la composition de 30 % at. Pt, ce qui coïncide avec de la phase voisine Ce_7Pt_3 .

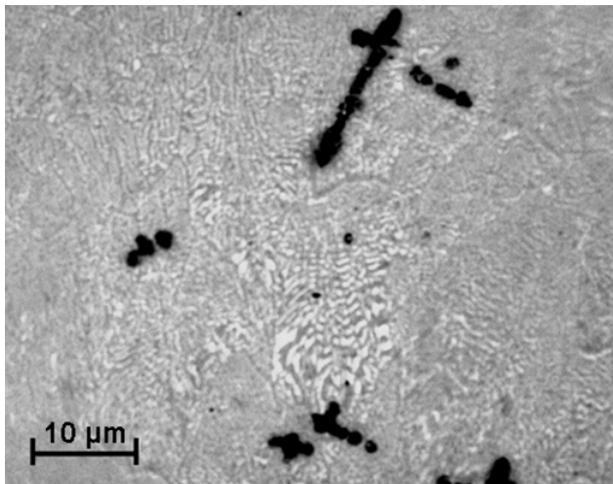


Figure III-5 : Micrographie optique d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,88}Pt_{0,12}$ brut de fusion. On observe la formation du mélange eutectique, (γ Ce) + Ce_7Pt_3 . L'oxydation rapide des alliages, au cours de l'observation (en quelques minutes), se traduit par la formation de cérine (CeO_2) qui apparaît sous forme de taches noires.

b) Le composé intermétallique Ce₇Pt₃

Nous avons confirmé l'existence du composé Ce₇Pt₃ initialement découvert par Olcese [73Olc] qui rapporte une structure type Th₇Fe₃ (groupe d'espace *P6₃mc*, n° 186) confirmée par la suite par Trovarelli et *coll.* [97Tro]. En revanche, son domaine de stabilité restait incertain.

Dans notre étude, nous proposons un type de formation péritectique dans lequel intervient un nouveau composé, de formule chimique Ce₅Pt₃ déduite de l'étude cristallographique. Les observations métallographiques et les résultats d'analyses DRX, réalisées à la fois sur des échantillons recuits et bruts de fusion, créditent ce type de formation. En effet, la micrographie d'un alliage de composition 32 % at. Pt brut de fusion (Fig. III-6) révèle la formation de deux phases Ce₇Pt₃ et Ce₅Pt₃ qui ont été identifiées par DRX. Le cliché révèle une microstructure qui témoigne de la formation péritectique de Ce₇Pt₃ : formation de grains primaires Ce₅Pt₃ dont on note la forme dendritique persistante, suivie de la formation péritectique de Ce₇Pt₃ en périphérie.

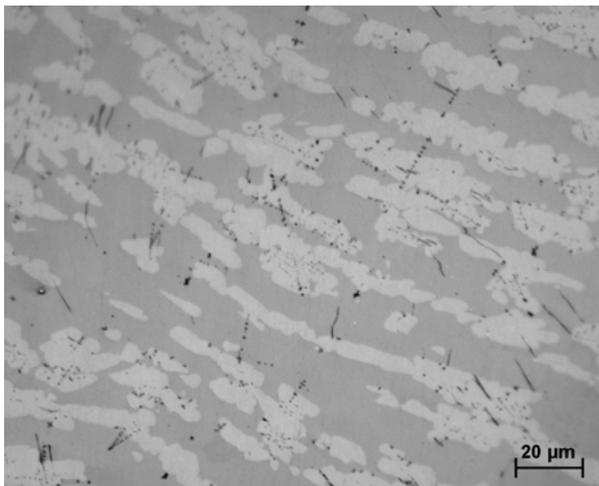


Figure III-6 : Micrographie optique d'un alliage brut de fusion de composition nominale Ce_{0,68}Pt_{0,32} qui révèle la formation péritectique de la phase Ce₇Pt₃ (phase grise) autour des grains primaires de Ce₅Pt₃ (phase blanche).

La phase Ce₇Pt₃ se forme suivant la réaction péritectique, liquide + Ce₅Pt₃ ↔ Ce₇Pt₃ à 861 ± 7°C. L'analyse de Tammann (Fig. III-7) réalisée sur cet invariant concorde parfaitement avec la présence du nouveau composé Ce₅Pt₃.

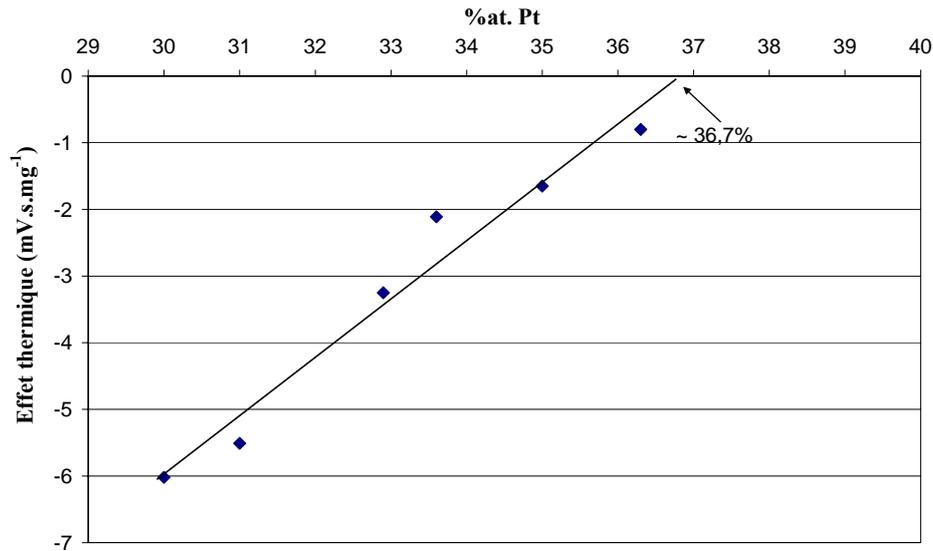


Figure III-7 : L'analyse de Tammann pour le palier péritectique à $865 \pm 5^\circ\text{C}$. L'extrapolation des données définit la limite du palier à environ 36,7 % at. Pt.

Notre étude par diffraction des rayons X sur des poudres des alliages recuits à 400°C et 600°C confirme la structure cristalline hexagonale de Ce_7Pt_3 rapportée dans les études antérieures. Elle est isotype de Th_7Fe_3 qui a pour groupe d'espace $P6_3mc$ (n° 186). Les paramètres de maille affinés à l'aide du logiciel CELREF [99Lau] sont présentés dans le tableau III-1 avec les paramètres des études antérieures.

La figure III-8 représente le spectre de diffraction de l'alliage $\text{Ce}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ recuit à 600°C pendant 4 mois et trempé dans l'eau ainsi que le spectre calculé avec les positions atomiques de la structure type Th_7Fe_3 et les paramètres de maille affinés de Ce_7Pt_3 . Toutes les réflexions ont pu être indexées. Comme il a été précisé dans le chapitre 2, l'oxydation très rapide des alliages et l'appareillage utilisé conduit à une qualité de diagramme qui ne permet pas de conduire un affinement de structure complet. Dans le tableau III-2, nous avons reporté les distances réticulaires et les intensités expérimentales et calculées à l'aide du programme POWDER CELL. Les raies expérimentales recouvrent bien les raies calculées en position mais certaines intensités observées ne sont pas en accord avec les intensités calculées. Deux raisons peuvent expliquer ces différences : une légère orientation préférentielle de la poudre qui, avec un échantillon immobile et un compteur proportionnel couvrant la totalité du domaine angulaire exploré, conduit à des variations d'intensité sensibles ; des positions atomiques forcément erronées puisque tirées de la structure type Th_7Fe_3 .

Tableau III-1: Paramètres de maille affinés à l'aide du logiciel CELREF et les paramètres des études antérieures pour le composé Ce_7Pt_3 . Les paramètres structuraux du prototype Th_7Fe_3 sont rappelés.

| Ce_7Pt_3 | | Groupe d'espace : $P6_3mc$ | | Prototype : Th_7Fe_3 | | $T = 300\text{ K}$ | |
|--|----------|----------------------------|------------------------------|------------------------|--|--------------------|--|
| a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) | Réf. | | | |
| 10,204 | 6,399 | 577,0 | 9,01 | [73Olc] | | | |
| 10,205 | 6,395 | 576,7 | 9,02 | [97Tro] | | | |
| 10,210(9) | 6,403(1) | 578,1(5) | 9,00 | ce travail | | | |
| Paramètres structuraux de Th_7Fe_3 [73Kuz] | | | | | | | |
| $a = 9,977\text{ Å}$ | | $c = 6,275\text{ Å}$ | | $T = 300\text{ K}$ | | | |
| Atome | Site | x | y | z | | | |
| Th(1) | 2b | 0,3333 | 0,6667 | 0,06 | | | |
| Th(2) | 6c | 0,126 | 0,874 | 0,250 | | | |
| Th(3) | 6c | 0,544 | 0,456 | 0,03 | | | |
| Fe | 6c | 0,815 | 0,185 | 0,33 | | | |

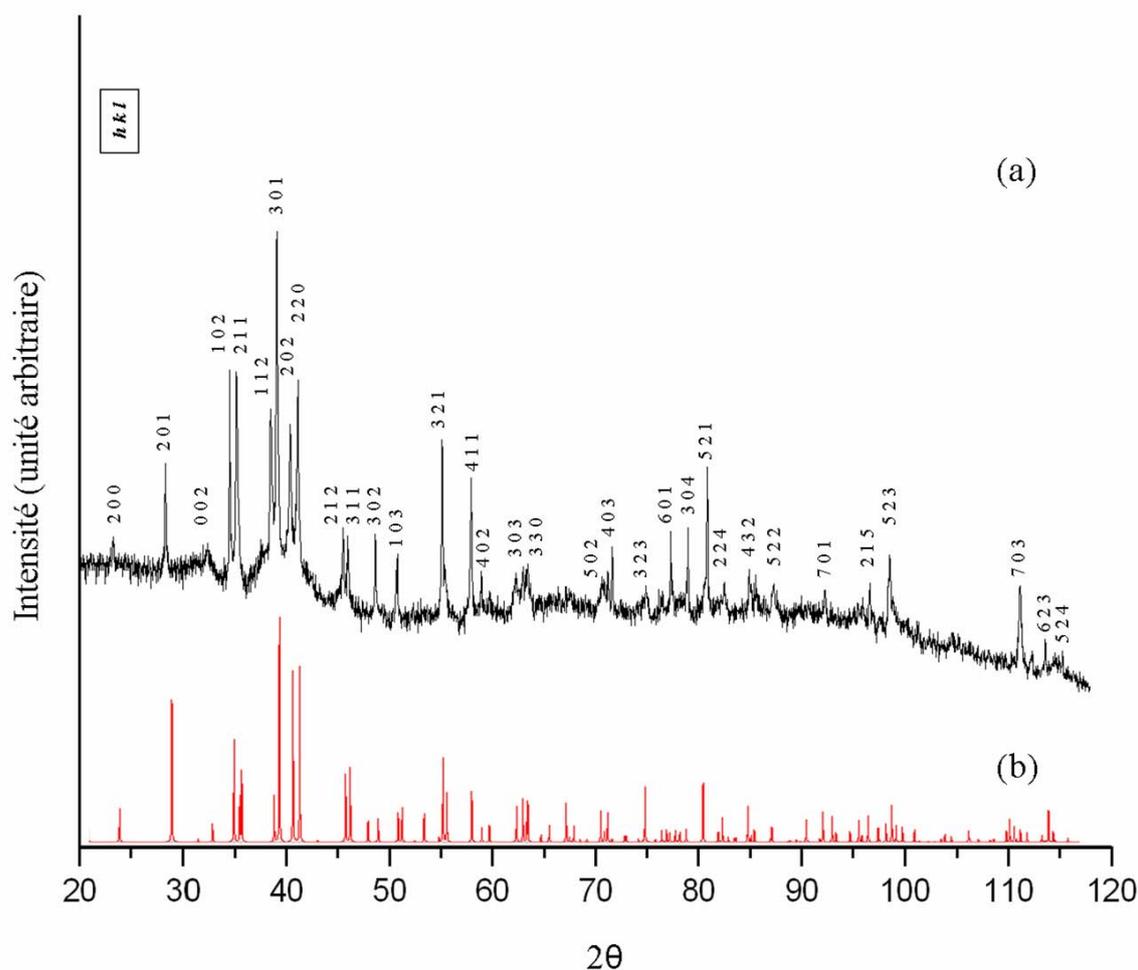


Figure III-8 : (a) Diagramme de DRX de l'alliage $Ce_{0,70}Pt_{0,30}$ recuit à 600 °C pendant 4 mois et trempé dans l'eau ; monphasé. (b) Diagramme DRX calculé pour le composé avec les paramètres de position de la structure type Th_7Fe_3 ; structure hexagonale, groupe d'espace $P6_3mc$ (n° 186), $a = 10,210(9)\text{ Å}$ et $c = 6,403(1)\text{ Å}$. Par souci de clarté, tous les pics n'ont pas été indexés.

Tableau III-2 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées ($I \geq 5$) avec les paramètres de position de la structure type Th_7Fe_3 pour le composé Ce_7Pt_3 ; $a = 10,210(9) \text{ \AA}$, $c = 6,403(1) \text{ \AA}$, $V = 578,1(5) \text{ \AA}^3$ et $Z = 2$.

| h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{\AA})$ | $d_{\text{cal}}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} | h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{\AA})$ | $d_{\text{cal}}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|-----|-----|-----|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| 2 | 0 | 0 | 4,432 | 4,421 | 11 | 15 | 5 | 1 | 1 | 1,543 | 1,542 | 20 | 5 |
| 2 | 0 | 1 | 3,648 | 3,638 | 33 | 63 | 4 | 0 | 3 | 1,536 | 1,536 | 10 | 13 |
| 0 | 0 | 2 | 3,206 | 3,202 | 10 | 8 | 3 | 2 | 3 | 1,469 | 1,470 | 10 | 25 |
| 1 | 0 | 2 | 3,011 | 3,010 | 61 | 46 | 6 | 0 | 1 | 1,432 | 1,436 | 23 | 5 |
| 2 | 1 | 1 | 2,966 | 2,962 | 60 | 20 | 4 | 1 | 3 | 1,431 | 1,431 | 5 | 5 |
| 3 | 0 | 0 | | 2,948 | | 32 | | | | | | | |
| 1 | 1 | 2 | 2,714 | 2,712 | 49 | 21 | 3 | 0 | 4 | 1,406 | 1,407 | 24 | 6 |
| 3 | 0 | 1 | 2,679 | 2,678 | 100 | 100 | 5 | 2 | 1 | 1,383 | 1,383 | 44 | 26 |
| 2 | 0 | 2 | 2,594 | 2,593 | 44 | 76 | 2 | 2 | 4 | 1,356 | 1,356 | 9 | 11 |
| 2 | 2 | 0 | 2,548 | 2,553 | 60 | 78 | 4 | 3 | 2 | 1,322 | 1,324 | 12 | 16 |
| 2 | 1 | 2 | 2,316 | 2,312 | 24 | 30 | 4 | 2 | 3 | 1,317 | 1,316 | 10 | 5 |
| 3 | 1 | 1 | 2,288 | 2,290 | 23 | 33 | 5 | 2 | 2 | 1,297 | 1,295 | 9 | 7 |
| 4 | 0 | 0 | - | 2,211 | - | 9 | 3 | 2 | 4 | - | 1,257 | - | 10 |
| 3 | 0 | 2 | 2,167 | 2,169 | 39 | 10 | 7 | 0 | 1 | 1,241 | 1,239 | 9 | 8 |
| 4 | 0 | 1 | 2,091 | 2,090 | 13 | 13 | 5 | 3 | 1 | 1,239 | 1,239 | 9 | 6 |
| 1 | 0 | 3 | 2,078 | 2,075 | 20 | 16 | 2 | 0 | 5 | - | 1,230 | - | 12 |
| 2 | 2 | 2 | 1,995 | 1,996 | 5 | 13 | 6 | 2 | 1 | 1,204 | 1,204 | 8 | 10 |
| 3 | 2 | 1 | 1,934 | 1,934 | 51 | 37 | 2 | 1 | 5 | 1,197 | 1,196 | 12 | 12 |
| 2 | 0 | 3 | 1,923 | 1,922 | 17 | 22 | 5 | 0 | 4 | - | 1,187 | - | 6 |
| 4 | 1 | 1 | 1,848 | 1,848 | 39 | 23 | 5 | 2 | 3 | 1,179 | 1,180 | 22 | 8 |
| 4 | 0 | 2 | 1,817 | 1,819 | 11 | 6 | 5 | 3 | 2 | 1,175 | 1,175 | 22 | 15 |
| 1 | 1 | 3 | 1,801 | 1,799 | 7 | 7 | 7 | 1 | 0 | - | 1,171 | - | 7 |
| 3 | 0 | 3 | 1,729 | 1,729 | 11 | 16 | 3 | 3 | 4 | - | 1,166 | - | 7 |
| 3 | 2 | 2 | 1,715 | 1,714 | 16 | 19 | 4 | 2 | 4 | - | 1,156 | - | 6 |
| 5 | 0 | 1 | 1,703 | 1,705 | 17 | 8 | 7 | 0 | 3 | 1,085 | 1,087 | 23 | 8 |
| 3 | 3 | 0 | | 1,702 | | 18 | 7 | 0 | 4 | | 1,084 | | 7 |
| 4 | 1 | 2 | 1,655 | 1,653 | 7 | 8 | 7 | 2 | 0 | 1,078 | 1,080 | 5 | 6 |
| 4 | 2 | 1 | 1,617 | 1,617 | 7 | 17 | 6 | 2 | 3 | 1,065 | 1,063 | 11 | 14 |
| 0 | 0 | 4 | - | 1,601 | - | 7 | 5 | 2 | 4 | 1,061 | 1,061 | 5 | 5 |
| 5 | 0 | 2 | 1,550 | 1,548 | 11 | 14 | 8 | 0 | 2 | - | 1,045 | - | 6 |
| | | | | | | | 5 | 0 | 5 | - | 1,037 | - | 10 |

Dans cette structure type, nous pouvons considérer un réseau tridimensionnel de prismes à base triangulaire (Fig. III-9). Tous les atomes de platine sont au centre de prismes trigonaux dont les sommets sont occupés par les atomes de cérium. Les atomes de cérium ont 2 (Ce en 2*b*) ou 3 (Ce en 6*c*) atomes de platine voisins, distants d'environ 3 Å.

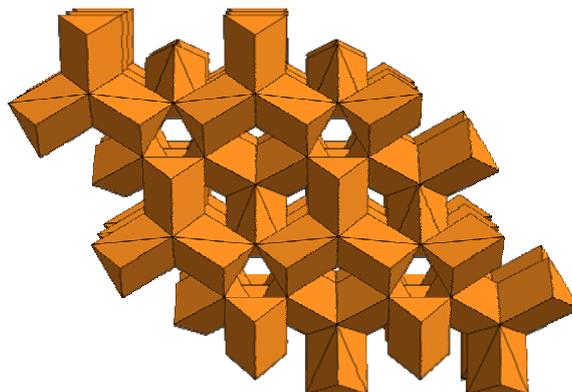


Figure III-9 : Réseau tridimensionnel de prismes à base triangulaire PtCe_6 . Douze mailles élémentaires du composé Ce_7Pt_3 ont été représentées.

La figure III-10 représente le comportement linéaire de la racine cubique du volume de la maille par atome $(V/n)^{1/3}$ pour les composés TR_7Pt_3 en fonction du numéro atomique des lanthanides. La linéarité des données est plus juste en ignorant La_7Pt_3 . La décroissance observée s'explique par la contraction bien connue des lanthanides [71Mac].

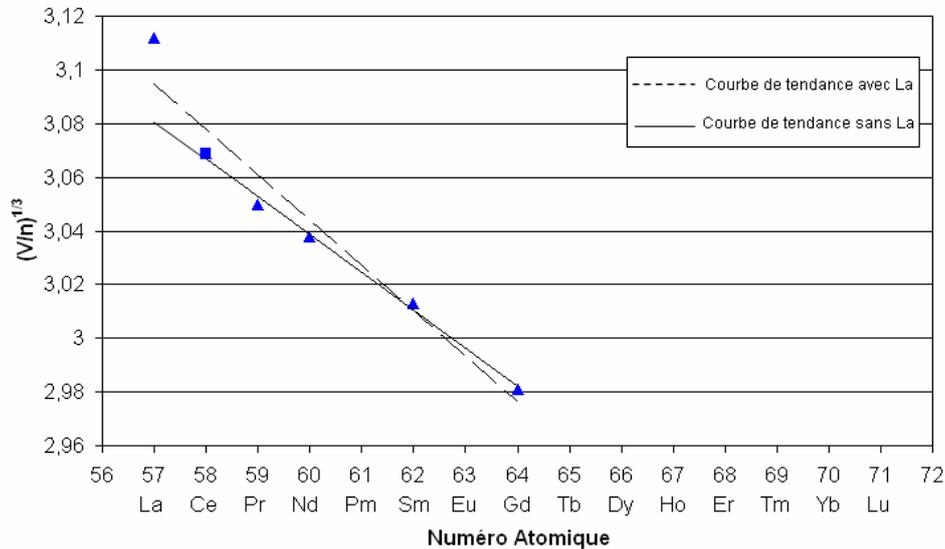


Figure III-10 : Racine cubique de volume de la maille par atome $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TR_7Pt_3 (■ : ce travail; ▲ : les études antérieures). La courbe de tendance linéaire couvre bien les données en ignorant la valeur rapportée pour La_7Pt_3 par Olcese [73Olc].

c) Le composé intermétallique Ce_5Pt_3

Le composé suivant reporté dans la version antérieure du diagramme de phases est Ce_3Pt_2 [90Mas]. Dans notre travail, nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau composé intermédiaire Ce_5Pt_3 .

La formule chimique du composé intermétallique a été déduite de la structure qui est détaillée ci-après. Les analyses métallographiques réalisées sur des alliages de compositions 33 et 39,5 % at. Pt recuits à 600°C, 800°C et 900°C ont en effet révélé l'existence d'un nouveau composé intermétallique qui ne peut être confondu avec la phase voisine Ce_3Pt_2 déjà reportée [90Mas]. La figure III-11 présente quelques métallographies optiques réalisées sur ces échantillons. Une estimation de la composition des phases coexistantes par la méthode des leviers inverses, réalisée sur des échantillons équilibrés et bi-phasés a permis de mettre en évidence la présence d'un étroit domaine d'homogénéité pour ce composé, qui s'étend de 37 % at. Pt environ du côté riche en Ce (Fig. III-11-a) à 38,5 % at. Pt environ du côté riche en Pt (Fig. III-11-e). De plus, les analyses métallographiques réalisées sur une série d'alliages équilibrés et mono-phasés de composition 37,5 % at. Pt (Fig. III-11-b), 38 % at. Pt (Fig. III-11-c) et 38,5 % at. Pt (Fig. III-11-d) ont confirmé l'existence du domaine d'homogénéité.

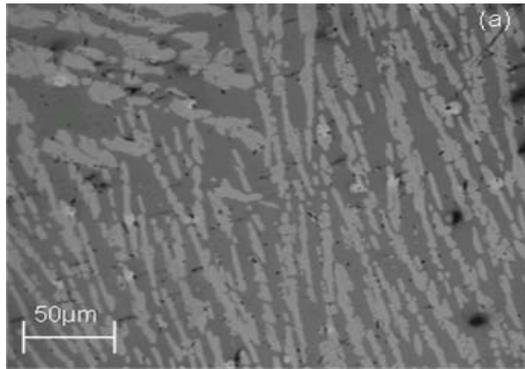
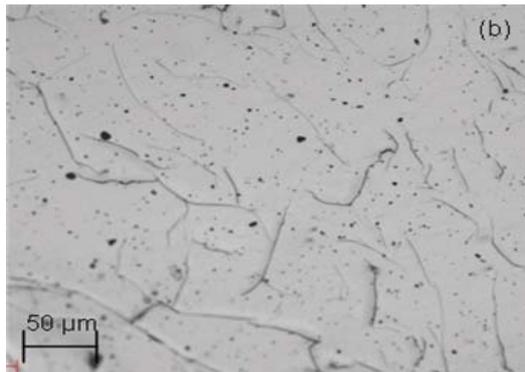
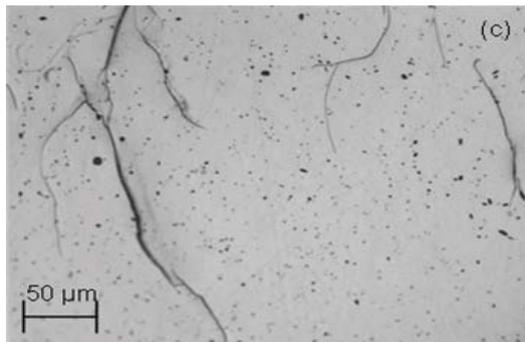


Figure III-11 : Métallographies optiques :

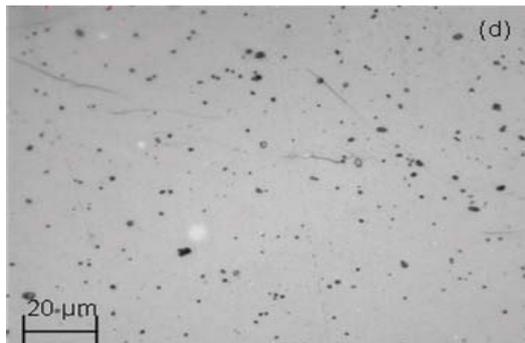
a) alliage biphasé de composition nominale $Ce_{0,665}Pt_{0,335}$ recuit à $600^{\circ}C$ pendant 4 mois. La proportion massique de chaque phase a été estimée à environ 50% par quadrillage. Sachant que la phase grise est Ce_7Pt_3 , nous avons estimé, à l'aide de la règle des leviers inverses, la composition de la phase blanche à environ 37,1 % at. Pt.



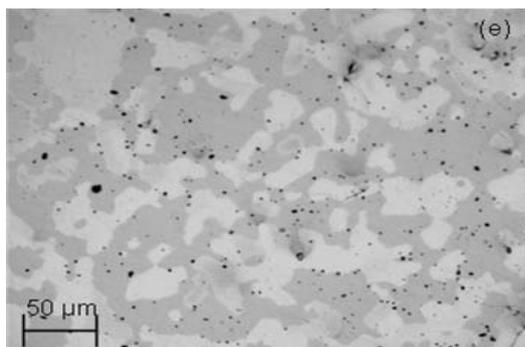
b) alliage de composition nominale $Ce_{0,625}Pt_{0,375}$ (Ce_5Pt_3) recuit à $600^{\circ}C$ pendant 4 mois. Le contraste de phase a été recherché par diverses attaques chimiques et par microscopie électronique sans succès. Vu l'oxydation rapide de la phase et la grande taille ($>300 \mu m$) des grains, obtenues à l'issue du recuit prolongé, l'attaque chimique ne permet pas de mettre en évidence les joints de grains et conduit à l'apparition de fissures dues à l'oxydation de la phase. Toutefois, il est honnête d'affirmer que l'échantillon obtenu est monophasé.



c) alliage de composition nominale $Ce_{0,62}Pt_{0,38}$ recuit à $800^{\circ}C$ pendant 1 mois. L'échantillon est monophasé.



d) alliage de composition nominale $Ce_{0,615}Pt_{0,385}$ recuit à $800^{\circ}C$ pendant 1 mois. L'échantillon est monophasé.



e) alliage de composition nominale $Ce_{0,608}Pt_{0,392}$ recuit à $900^{\circ}C$ pendant 1 mois. Cette micrographie montre une proportion massique d'environ 41% pour la phase blanche (Ce_3Pt_2) et 59% pour la phase grise. Nous avons estimé, à l'aide de la règle des leviers inverses, la composition de la phase grise à 38,7 % at. Pt.

Les résultats d'analyses thermiques (ATD) réalisées dans ce domaine de composition concordent avec ceux tirés des observations métallographiques ; ils ont permis de déterminer le type et la température de formation du composé Ce_5Pt_3 . Il se forme par la réaction péritectique, liquide + $Ce_3Pt_2 \leftrightarrow Ce_5Pt_3$, à la température de $936 \pm 8^\circ C$.

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition nominale $Ce_{0.625}Pt_{0.375}$ montre que ce composé cristallise avec une structure tétragonale de type Pu_5Rh_3 de groupe d'espace $P4/ncc$ (n° 130). Cette structure a été déjà rapportée pour le composé homologue Ce_5Ir_3 . Les paramètres structuraux du composé Pu_5Rh_3 et les paramètres de maille affinés de la phase Ce_5Pt_3 sont présentés dans les tableaux III-3 et III-4, respectivement.

Tableau III-3 : Paramètres structuraux de Pu_5Rh_3 [74Bez]

| Pu ₅ Rh ₃ | | Groupe d'espace : $P4/ncc$ (n° 130) | | $Z = 4$ | |
|---------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------|----------------------------|------|
| $a = 10,941 \text{ \AA}$ | | $c = 6,0203 \text{ \AA}$ | | $V = 720,66 \text{ \AA}^3$ | |
| Atome | Site* | x | y | z | occ. |
| Pu | 4 <i>b</i> | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Pu | 16 <i>g</i> | 0,284 | 0,089 | 0,889 | 1 |
| Rh | 4 <i>c</i> | 0 | 0,5 | 0,929 | 1 |
| Rh | 8 <i>f</i> | 0,157 | 0,157 | 0,25 | 1 |

* Origine : choix 1

Tableau III-4 : Paramètres de maille affinés à l'aide de Logiciel CELREF pour le composé Ce_5Pt_3 .

| a (Å) | c (Å) | V (Å³) | ρ (g.cm⁻³) |
|--------------|--------------|--------------------------|------------------------------|
| 11,405(7) | 6,648(4) | 864,8(5) | 9,9 |

La figure III-12-a représente le diagramme de diffraction de $Ce_{0.625}Pt_{0.375}$ recuit à $600^\circ C$ sous atmosphère inerte pendant 4 mois puis trempé à l'eau, comparé au diagramme calculé (Fig. III-12-b) en prenant les paramètres de position de la structure type Pu_5Rh_3 . Les distances réticulaires et les intensités expérimentales et calculées sont reportées dans le tableau III-5. Les positions et les intensités des raies expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées.

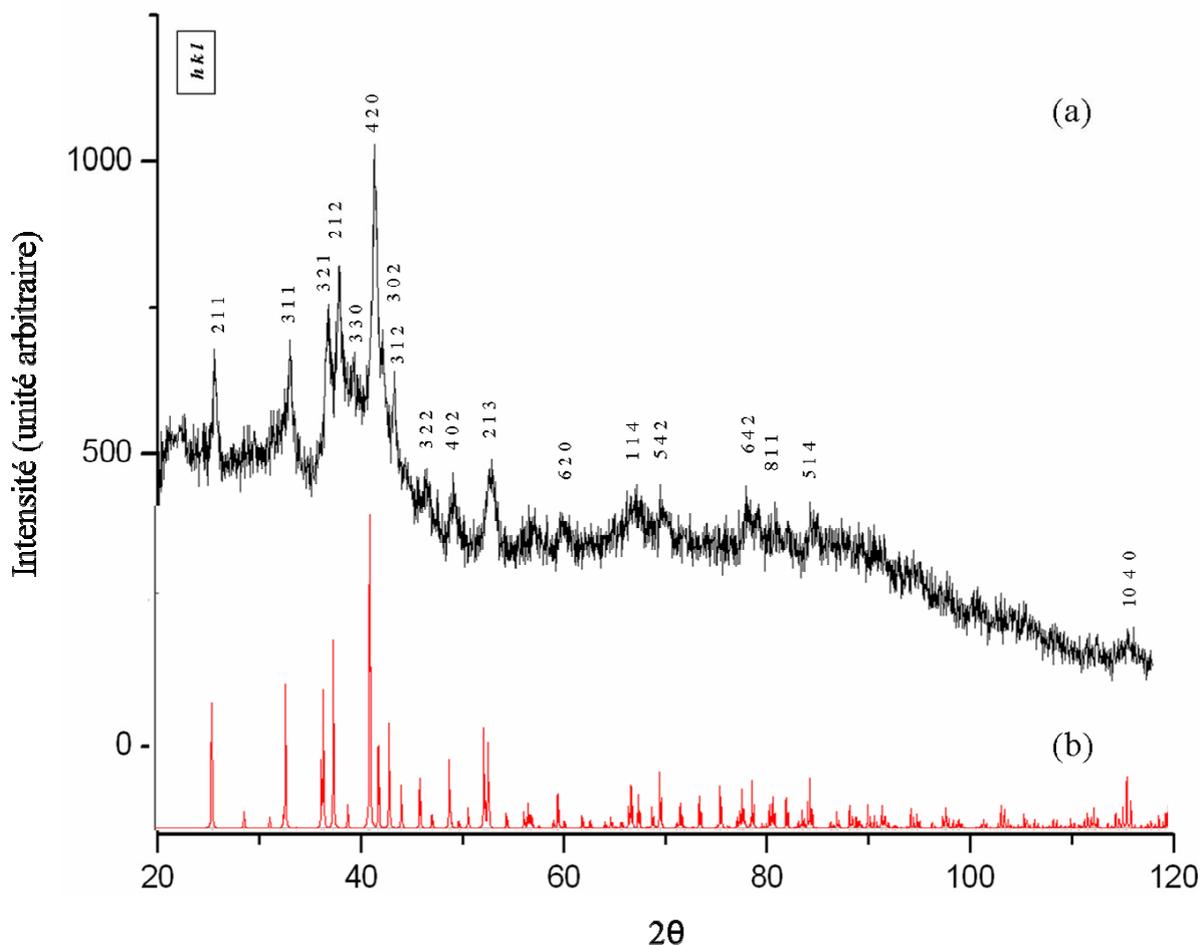


Figure III-12 : (a) Diagramme DRX de l'alliage Ce_{0,625}Pt_{0,375} recuit à 600 °C pendant 4 mois et trempé à l'eau ; monophasé. (b) Diagramme DRX calculé pour le composé ; structure tétragonale, groupe d'espace P4/ncc (n° 130), $a = 11,405(7)$ Å et $c = 6,648(4)$ Å (positions des atomes tirées de la structure Pu₅Rh₃).

Tableau III-5 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées ($I \geq 10$) avec les paramètres de position de la structure type Pu₅Rh₃ pour le composé Ce₅Pt₃ ; $a = 11,405(7)$ Å, $c = 6,648(4)$ Å, $V = 864,8(5)$ Å³ et $Z = 4$.

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{exp} (Å) | <i>d</i> _{cal} (Å) | <i>I</i> _{exp} | <i>I</i> _{cal} |
|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 2 | 1 | 1 | 4,049 | 4,047 | 36 | 52 |
| 2 | 2 | 0 | 4,049 | 4,032 | 36 | 11 |
| 3 | 1 | 1 | 3,182 | 3,170 | 38 | 62 |
| 2 | 0 | 2 | 2,857 | 2,872 | 55 | 29 |
| 3 | 2 | 1 | 2,857 | 2,856 | 55 | 60 |
| 2 | 1 | 2 | 2,782 | 2,785 | 64 | 83 |
| 3 | 3 | 0 | 2,684 | 2,688 | 13 | 10 |
| 4 | 1 | 1 | 2,549 | 2,554 | 100 | 92 |
| 4 | 2 | 0 | 2,549 | 2,550 | 100 | 100 |
| 3 | 0 | 2 | 2,503 | 2,502 | 40 | 36 |
| 3 | 1 | 2 | 2,442 | 2,444 | 36 | 47 |
| 4 | 2 | 1 | - | 2,381 | - | 19 |
| 3 | 2 | 2 | 2,290 | 2,292 | 27 | 22 |
| 4 | 0 | 2 | 2,165 | 2,164 | 31 | 31 |
| 2 | 1 | 3 | 2,026 | 2,033 | 29 | 45 |
| 5 | 2 | 1 | 2,026 | 2,018 | 29 | 36 |
| 3 | 1 | 3 | - | 1,889 | - | 11 |

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{exp} (Å) | <i>d</i> _{cal} (Å) | <i>I</i> _{exp} | <i>I</i> _{cal} |
|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 6 | 2 | 0 | 1,804 | 1,803 | 16 | 15 |
| 1 | 1 | 4 | 1,626 | 1,628 | 24 | 19 |
| 5 | 4 | 2 | 1,571 | 1,570 | 24 | 25 |
| 5 | 2 | 3 | - | 1,531 | - | 11 |
| 7 | 3 | 0 | - | 1,498 | - | 15 |
| 7 | 0 | 2 | - | 1,463 | - | 19 |
| 6 | 4 | 2 | 1,427 | 1,428 | 24 | 14 |
| 3 | 3 | 4 | 1,414 | 1,414 | 18 | 21 |
| 5 | 4 | 3 | - | 1,388 | - | 10 |
| 8 | 1 | 1 | - | 1,384 | - | 12 |
| 7 | 3 | 2 | - | 1,365 | - | 14 |
| 6 | 5 | 2 | - | 1,337 | - | 12 |
| 5 | 1 | 4 | 1,335 | 1,334 | 20 | 17 |
| 2 | 1 | 5 | - | 1,287 | - | 10 |
| 5 | 3 | 4 | - | 1,267 | - | 11 |
| 10 | 4 | 0 | 1,058 | 1,059 | 11 | 10 |
| 7 | 5 | 4 | - | 1,036 | - | 10 |

La figure III-13 est une représentation schématique de la structure de Ce_5Pt_3 . Dans cette structure, les atomes de platine ont 10 ou 8 voisins. Dans le premier cas, ces derniers forment des anti-prismes à base carrée $PtCe_8$ avec deux atomes supplémentaires de platine (orange). Ces anti-prismes s'interpénètrent et forment des chaînes suivant l'axe c . Ils sont liés entre eux par des anti-prismes $PtCe_8$ déformés (jaune). L'atome de cérium en position $16g$ a 10 voisins, 4 platine et 6 cérium. Pour l'atome de cérium en position $4b$, les distances avec les voisins s'échelonnent régulièrement jusqu'à des valeurs élevées. On peut cependant proposer un environnement à 16 atomes avec 6 atomes de platine et 10 atomes de cérium.

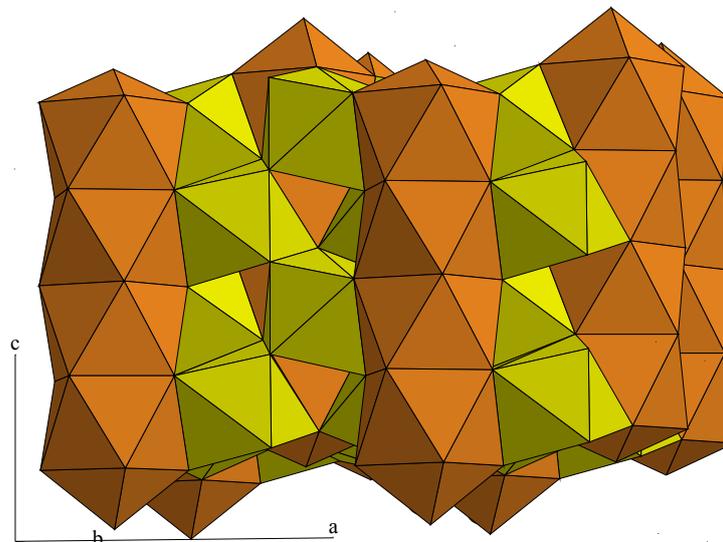


Figure III-13: Représentation schématique de la structure de Ce_5Pt_3 avec les polyèdres de coordination.

Contrairement à Ce_5Pt_3 , les autres composés de type TR_5Pt_3 ($Z_{TR} \geq 64$) cristallisent avec une structure hexagonale de type Mn_5Si_3 . La figure III-14 montre cependant que le comportement linéaire de la racine cubique du rapport du volume de la maille au nombre des atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides couvre bien le résultat obtenu pour la phase Ce_5Pt_3 .

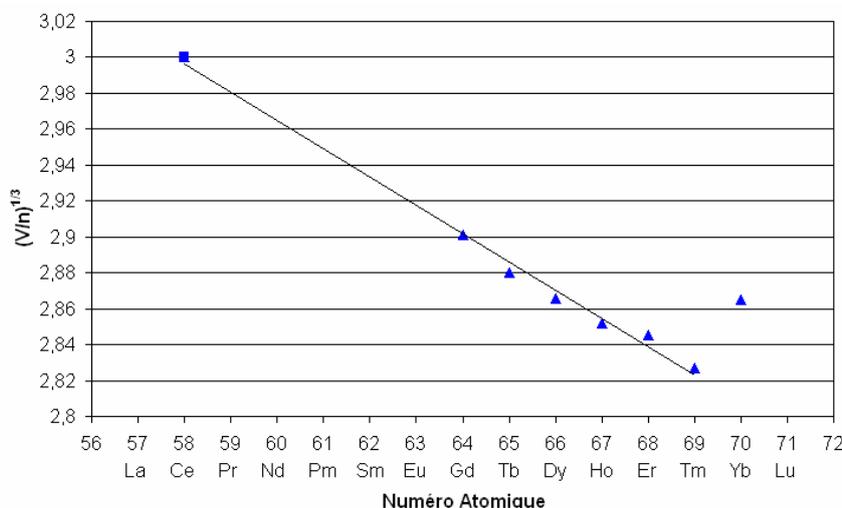


Figure III-14: Racine cubique du rapport du volume de la maille par le nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TR_5Pt_3 (■: ce travail; ▲: les études antérieures).

d) Le composé intermétallique Ce₃Pt₂

Le Roy et *coll.* [77Ler] ont les premiers identifié le composé Ce₃Pt₂ qui cristallise dans une structure rhomboédrique type Er₃Ni₂, groupe d'espace $R\bar{3}$ (n° 148). Par analogie avec le composé Nd₃Pt₂, Massalski et *coll.* [90Mas] ont proposé un type de formation péritectique impliquant la phase équiatomique suivant la réaction, Liquide + CePt \leftrightarrow Ce₃Pt₂. Si le type de formation proposé antérieurement reste correct, nous montrerons qu'il ne fait pas intervenir la phase CePt, mais le composé Ce₅Pt₄ nouvellement découvert. Toutefois, une difficulté majeure, à laquelle nos prédécesseurs ont d'ailleurs été confrontés, réside dans l'identification par diffraction des rayons X des composés intermétalliques présents dans cette région du diagramme. En effet, les phases CePt et Ce₃Pt₂, ainsi que les deux composés que nous avons découverts, Ce₅Pt₃ et Ce₅Pt₄ – dont les formules chimiques ont été déterminées d'après l'étude cristallographique –, présentent de fortes similitudes cristallographiques. Les raies de diffraction les plus intenses (>50%) de ces quatre composés se trouvent en effet concentrées dans un intervalle angulaire étroit ($36^\circ < 2\theta < 45^\circ$). On comprend alors pourquoi nos résultats s'écartent fortement des résultats antérieurs. L'identification des phases présentes est en effet particulièrement difficile dans les échantillons bruts de fusion, dont l'analyse métallographique apporte de précieux renseignements quant au type de formation des composés du système. L'impossibilité de distinguer sans ambiguïté toutes les phases présentes dans les échantillons bruts de fusion est très gênante. Ce n'est qu'en confrontant les résultats de plusieurs techniques d'analyses (DRX, ATD, MEB) que nous avons pu élucider les équilibres entre phases dans ce domaine de composition. L'identification de la séquence de cristallisation dans cette région ne peut être réalisée sans le concours des résultats des analyses thermiques qui ont permis de situer les courbes de liquidus, donc d'identifier sans ambiguïté la phase de cristallisation primaire, d'une part, et d'autre part, d'associer les différents paliers invariants aux composés en question, grâce à une analyse de Tammann.

Les observations métallographiques réalisées sur un alliage brut de fusion à 40 % at. Pt (Fig. III-15) révèlent clairement la succession de réactions péritectiques qui débutent après la cristallisation primaire du composé équiatomique (phase blanche). Sur ce cliché, certains grains de CePt ont gardé, par endroit, une allure dendritique, et sont toujours entourés par des grains de Ce₅Pt₄ (phase gris clair) qui se sont formés en périphérie. On observe ensuite la formation du composé Ce₃Pt₂ (phase grise), autour des grains de Ce₅Pt₄ (phase gris clair). On peut noter que les grains de Ce₃Pt₂ sont toujours séparés de la phase CePt par les grains de Ce₅Pt₄, ce qui dément l'implication de la phase équiatomique dans la formation de Ce₃Pt₂. Le liquide résiduel, après les réactions péritectiques successives, conduit finalement à la formation du composé péritectique Ce₅Pt₃ (phase gris foncé) en périphérie des grains de Ce₃Pt₂.

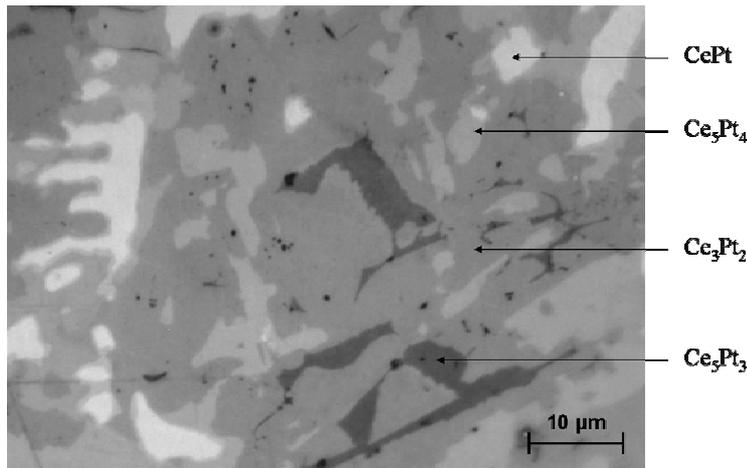


Figure III-15 : Micrographie optique d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,60}\text{Pt}_{0,40}$. La phase Ce_3Pt_2 (gris) a été solidifiée après les composés primaires CePt (phase blanche) et Ce_5Pt_4 (gris clair). La phase gris foncé représente le composé péritectique Ce_5Pt_3 qui se forme à partir du liquide résiduel.

L'existence d'un nouveau composé situé entre les phases Ce_3Pt_2 et CePt a également été mise en évidence grâce à l'analyse de Tammann réalisée sur le palier péritectique de formation de Ce_3Pt_2 et confirmée par métallographie. Comme l'illustre la figure III-16, qui représente une portion du diagramme de phase sur laquelle est superposé le triangle de Tammann, l'estimation de la composition des phases impliquées dans la réaction invariante a conduit aux résultats suivants : liquide à $\sim 35,9\%$ at. Pt, Ce_3Pt_2 à $\sim 40\%$ at., nouveau composé à $\sim 44\%$ at. Pt. Compte-tenu des problématiques liées aux réactions incomplètes que l'on rencontre généralement dans les cas de péritexies [72Rol], ces analyses ont été réalisées à partir d'échantillons équilibrés, la valeur de l'énergie associée à la décomposition de Ce_3Pt_2 étant mesurée au chauffage au cours du premier cycle. L'analyse métallographique (Fig. III-17) réalisée sur un échantillon de composition $44,4\%$ at. Pt recuit un mois à 1000°C puis trempé à l'eau a permis de confirmer la présence du nouveau composé Ce_5Pt_4 donnant une bonne cohérence à l'ensemble de nos résultats.

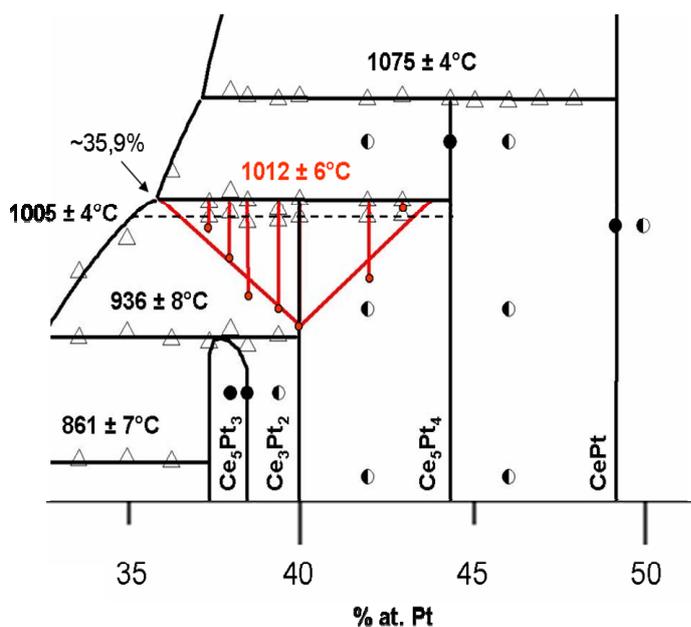
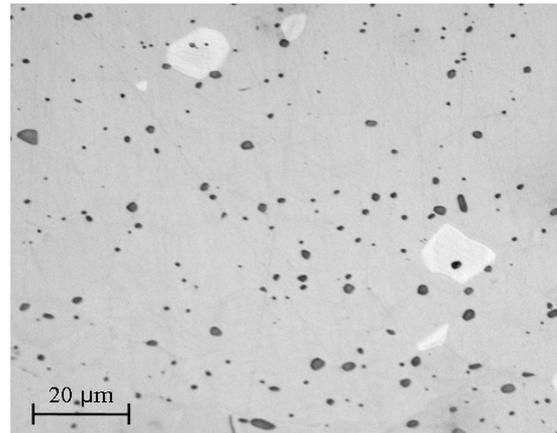


Figure III-16 : Analyse de Tammann réalisée au cours du chauffage sur le palier de décomposition péritectique de la phase Ce_3Pt_2 .

Figure III-17 : Micrographie optique d'un alliage quasiment monophasé de composition nominale $\text{Ce}_{0,556}\text{Pt}_{0,444}$ recuit à 1000°C qui présente la phase Ce_5Pt_4 (phase grise) majoritaire.



Comme nous venons de le mentionner, l'existence de cette « cascade de péritectiques » n'a été mise en évidence qu'avec le concours de plusieurs techniques d'analyse, en particulier avec celui de l'ATD. Nous pouvons ainsi affirmer que Ce_3Pt_2 se forme suivant la réaction péritectique, liquide + $\text{Ce}_5\text{Pt}_4 \leftrightarrow \text{Ce}_3\text{Pt}_2$, à $1012 \pm 6^\circ\text{C}$.

En revanche, une seconde transformation invariante qui semble être associée également à la phase Ce_3Pt_2 (analyse de Tammann) n'a pas été clairement identifiée. Les signaux d'ATD obtenus sur tous les alliages contenant la phase Ce_3Pt_2 montrent en effet une transformation endothermique à $1005 \pm 4^\circ\text{C}$ dont l'énergie est maximale pour un alliage à 40 % at. Pt. L'écart de température ($\Delta T = 7^\circ\text{C}$) entre ces deux paliers invariants ne permet pas de réaliser des recuits suivis de trempe pour tenter d'identifier l'origine de cette transformation. L'idée d'une transition allotropique du composé Ce_3Pt_2 peut être proposée ; une étude cristallographique en fonction de la température pourrait éventuellement confirmer cette hypothèse. Notre équipement d'analyse par diffraction des rayons X en température ne permet pas de travailler sous atmosphère inerte. Or, la réactivité des alliages dans cette région du système vis à vis de l'oxygène ne nous a pas permis de conduire une étude cristallographique sur poudre au laboratoire. Cette étude nécessite un appareillage spécifique, la diffraction des neutrons en température permettrait de palier cette difficulté.

Notre étude par diffraction des rayons X sur poudre des alliages recuits à 400°C et 600°C confirme la structure cristallographique proposée par Le Roy et *coll.* [77Ler] qui est isotype avec celle du composé Er_3Ni_2 . Les paramètres de maille affinés sont présentés dans le tableau III-6 avec les paramètres de l'étude antérieure.

Tableau III-6 : Paramètres de maille affinés à l'aide de logiciel CELREF et les paramètres des études antérieures pour le composé Ce₃Pt₂. Les paramètres structuraux du prototype Er₃Ni₂ sont rappelés.

| Ce ₃ Pt ₂ | | Groupe d'espace : $R\bar{3}$ | | Prototype : Er ₃ Ni ₂ T = 300 K | |
|---|-----------|------------------------------|------------------------------|---|--|
| a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) | Réf. | |
| 8,981 | 17,078 | 1192,9 | 10,2 | [77Ler] | |
| 8,962(4) | 17,119(1) | 1190,9(5) | 10,2 | ce travail | |
| Paramètres structuraux de Er₃Ni₂ [74Mor] | | | | | |
| a = 8,472 Å | | c = 15,680 Å | | T = 300 K | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Er(1) | 3b | 0 | 0 | 0.5 | |
| Er(2) | 6c | 0 | 0 | 0,2915 | |
| Er(3) | 18f | 0,2357 | 0,9825 | 0,0930 | |
| Ni | 18f | 0,580 | 0,9771 | 0,0630 | |

La figure III-18 représente le spectre de DRX de l'alliage Ce_{0,60}Pt_{0,40} recuit à 600°C pendant 4 mois trempé à l'eau ainsi que le spectre calculé. Dans le tableau III-7, nous avons reporté les distances réticulaires et les intensités expérimentales et calculées. La position et l'intensité des raies expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées. Dans cette structure, les atomes de platine ont 8 voisins (prisme trigonal bi-capé) parmi lesquels 1 atome de platine et 7 atomes de cérium. Les atomes de cérium en position 18f ont 4 voisins platine, les autres 6 voisins platine qui forment des octaèdres ou des anti-prismes trigonaux.

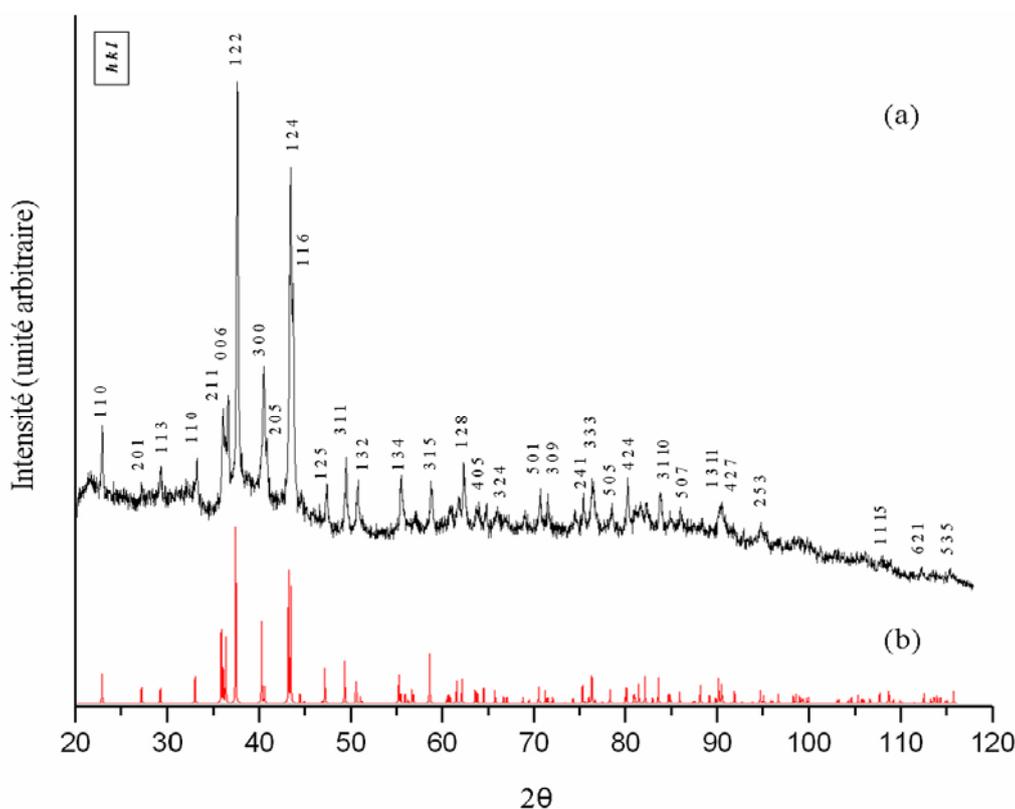


Figure III-18 : (a) Diagramme de DRX de l'alliage Ce_{0,60}Pt_{0,40} recuit à 600 °C pendant 4 mois et trempé à l'eau ; monophasé. (b) Diagramme de DRX calculé pour le composé ; structure rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$ (n° 148), a = 8,962(4) Å et c = 17,119(1) Å (positions des atomes : structure Er₃Ni₂). Par souci de clarté, tous les pics n'ont pas été indexés.

Tableau III-7 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées ($I \geq 6$) avec les paramètres de position de la structure type Er_3Ni_2 pour le composé Ce_3Pt_2 ; $a = 8,962(4) \text{ \AA}$, $c = 17,119(1) \text{ \AA}$, $V = 1190,9(5) \text{ \AA}^3$ et $Z = 9$.

| h | k | l | $d_{exp}(\text{\AA})$ | $d_{cal}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 1 | 1 | 0 | 4,495 | 4,481 | 19 | 19 |
| 2 | 0 | -1 | 3,795 | 3,785 | 7 | 10 |
| 1 | 1 | -3 | 3,532 | 3,524 | 10 | 8 |
| 1 | 0 | -5 | 3,135 | 3,133 | 13 | 18 |
| 2 | 1 | 1 | 2,894 | 2,891 | 30 | 47 |
| 2 | 0 | -4 | 2,878 | 2,875 | 20 | 23 |
| 0 | 0 | 6 | 2,853 | 2,853 | 34 | 43 |
| 2 | 1 | -2 | 2,774 | 2,775 | 100 | 25 |
| 1 | 2 | 2 | 2,774 | 2,775 | | 100 |
| 3 | 0 | 0 | 2,589 | 2,587 | 40 | 53 |
| 2 | 0 | 5 | 2,564 | 2,568 | 18 | 11 |
| 1 | 2 | -4 | 2,418 | 2,420 | 91 | 83 |
| 1 | 1 | 6 | 2,402 | 2,407 | 67 | 77 |
| 3 | 0 | -3 | 2,355 | 2,356 | 8 | 6 |
| 1 | 2 | 5 | 2,228 | 2,228 | 12 | 19 |
| 3 | 1 | -1 | 2,138 | 2,136 | 21 | 28 |
| 1 | 3 | -2 | 2,086 | 2,088 | 14 | 11 |
| 2 | 2 | -3 | 2,086 | 2,088 | | 6 |
| 1 | 3 | 4 | 1,922 | 1,923 | 15 | 8 |
| 3 | 1 | -4 | 1,922 | 1,923 | | 11 |
| 3 | 1 | 5 | 1,822 | 1,822 | 14 | 7 |
| 1 | 3 | -5 | 1,822 | 1,822 | | 26 |
| 4 | 0 | 4 | 1,763 | 1,767 | 6 | 6 |
| 2 | 2 | -6 | 1,763 | 1,762 | | 4 |
| 2 | 3 | 2 | 1,744 | 1,743 | 9 | 10 |

| h | k | l | $d_{exp}(\text{\AA})$ | $d_{cal}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| 1 | 2 | 8 | 1,730 | 1,729 | 19 | 9 |
| 2 | 1 | -8 | 1,730 | 1,729 | | 7 |
| 4 | 0 | -5 | 1,689 | 1,688 | 6 | 7 |
| 1 | 0 | 10 | 1,670 | 1,672 | 7 | 10 |
| 3 | 2 | 4 | 1,645 | 1,644 | 7 | 8 |
| 5 | 0 | -1 | 1,548 | 1,546 | 12 | 10 |
| 3 | 0 | -9 | 1,531 | 1,533 | 10 | 6 |
| 2 | 4 | 1 | 1,464 | 1,461 | 10 | 8 |
| 4 | 2 | 2 | 1,445 | 1,446 | 17 | 7 |
| 3 | 3 | -3 | 1,445 | 1,445 | | 7 |
| 3 | 3 | 3 | 1,445 | 1,445 | | 8 |
| 5 | 0 | 5 | 1,412 | 1,414 | 8 | 9 |
| 4 | 2 | -4 | 1,388 | 1,388 | 16 | 10 |
| 2 | 3 | 8 | 1,369 | 1,369 | 8 | 12 |
| 1 | 1 | 12 | 1,356 | 1,359 | 8 | 14 |
| 3 | 1 | -10 | 1,340 | 1,340 | 11 | 15 |
| 5 | 0 | -7 | 1,312 | 1,311 | 6 | 7 |
| 4 | 0 | 10 | 1,286 | 1,284 | 6 | 12 |
| 1 | 3 | -11 | 1,263 | 1,261 | 9 | 7 |
| 4 | 2 | -7 | 1,259 | 1,258 | 9 | 10 |
| 2 | 5 | 0 | 1,243 | 1,243 | 6 | 6 |
| 2 | 5 | -3 | 1,215 | 1,214 | 6 | 7 |
| 1 | 1 | 15 | 1,106 | 1,106 | 4 | 6 |
| 6 | 2 | 1 | 1,077 | 1,074 | 4 | 6 |
| 5 | 3 | 5 | 1,056 | 1,055 | 4 | 6 |

La figure III-19 présente la racine cubique du rapport du volume de la maille au nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour des composés TR_3Pt_2 qui cristallisent dans la structure type Er_3Ni_2 . La valeur rapportée pour le composé Eu_3Pt_2 s'écarte de la droite définie par les autres composés. Ceci est vraisemblablement dû à une valence plus proche de 2 que de 3 pour Eu. La valeur que nous avons obtenue pour la phase Ce_3Pt_2 est légèrement plus faible que la valeur attendue. Ceci peut être attribué à une valence du cérium supérieure à 3.

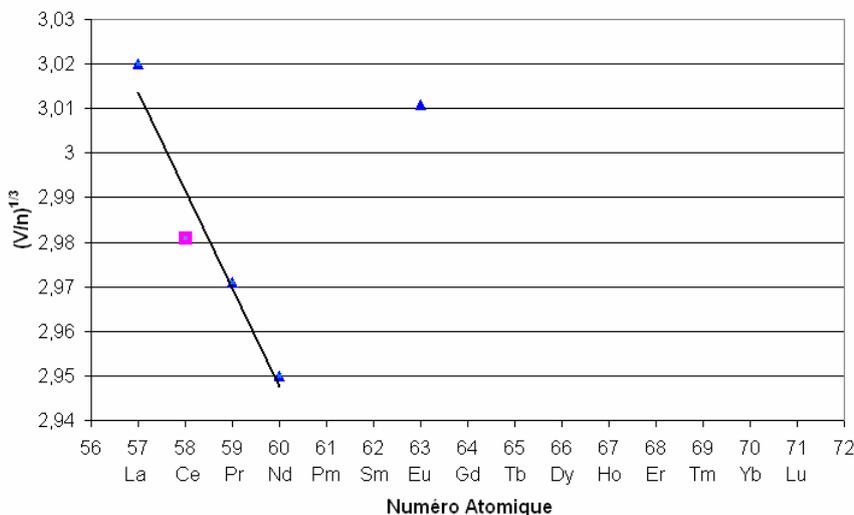


Figure III-19 : Racine cubique du volume de la maille par atome $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TR_3Pt_2 (■: ce travail; ▲: les études antérieures).

e) Le composé intermétallique Ce₅Pt₄

Le composé Ce₅Pt₄ se forme suivant la réaction péritectique, liquide + CePt ↔ Ce₅Pt₄ à 1075 ± 4°C. Une analyse de Tammann (Fig. III-20) réalisée par ATD au cours de l'échauffement permet d'estimer la composition du liquide péritectique à ~37 % at. Pt.

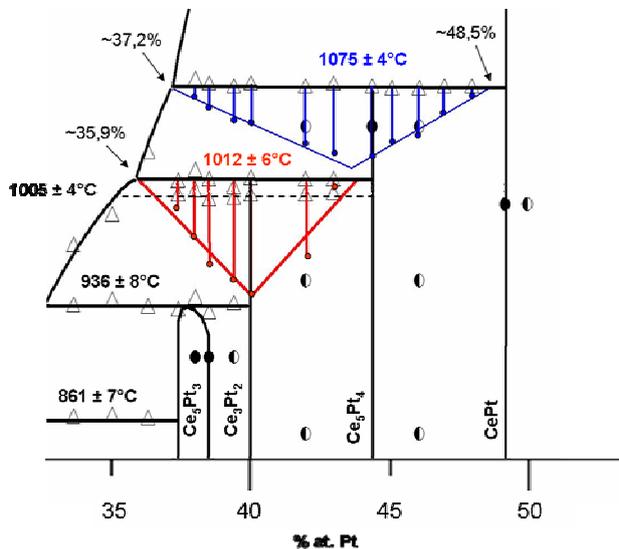


Figure III-20 : Analyse de Tammann pour les transformations péritectiques, liquide + Ce₅Pt₄ ↔ Ce₃Pt₂ à 1012 ± 6°C, et liquide + CePt ↔ Ce₅Pt₄ à 1075 ± 4°C.

Les analyses métallographiques menées sur des échantillons biphasés, de part et d'autre du composé, laissent supposer que Ce₅Pt₄ est un composé stœchiométrique. Les résultats des analyses métallographiques (estimations de la composition des phases en équilibres par la règle des leviers inverses) et des analyses EDX réalisées autour de Ce₅Pt₄ sont présentés dans le tableau III-8 et illustrés par la figure III-21. Les alliages de compositions 42 et 45 % at. Pt recuits à 950°C pendant un mois puis trempés présentent la même frontière dont la composition a été estimée à 43,2 et 43,8 % at. Pt, respectivement, par EDX (Fig. III-21). L'estimation des compositions réalisée à l'aide de la règle des leviers inverses tend à confirmer l'hypothèse d'un composé stœchiométrique.

Tableau III-8 : Composition des phases mesurée par EDX et estimée par la règle des leviers inverses sur les phases coexistantes dans les alliages biphasés recuits autour de la composition de la phase Ce₅Pt₄.

| Composition (% at. Pt) | Température (°C) et temps de recuit | Phases en équilibre | Composition des phases | | |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------|
| | | | mesurée par EDX (% at. Pt) | estimée par leviers inverses | |
| | | | | % wt. Pt | % at. Pt |
| 42 | 950 1 mois | Ce ₃ Pt ₂ | 39,1 ± 0,6 | 48,1* | 40* |
| | | Ce ₅ Pt ₄ | 43,2 ± 1 | 53,5 | 45,2 |
| 45 | 950 1 mois | Ce ₅ Pt ₄ | 43,8 ± 0,8 | 53,2 | 44,9 |
| | | CePt | 48,2 ± 0,8 | 57,2* | 49* |
| 44,4 | 600 4 mois | Ce ₃ Pt ₂ | 39,4 ± 0,8 | 48,1* | 40* |
| | | CePt | 48,5 ± 0,6 | 57,6 | 49,4 |

* compositions supposées connues pour calculer la composition de la phase coexistante

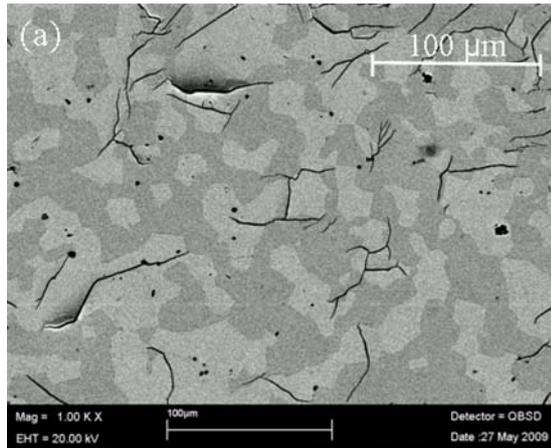
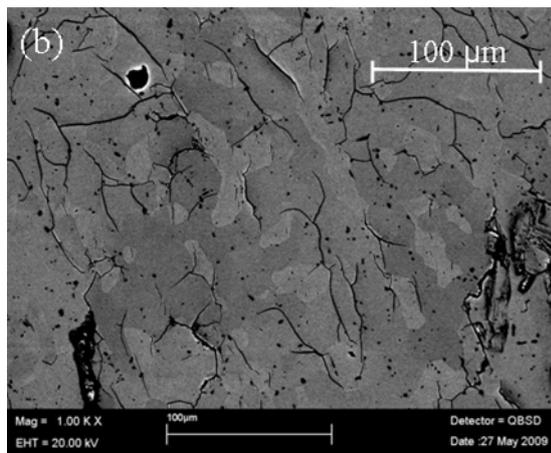
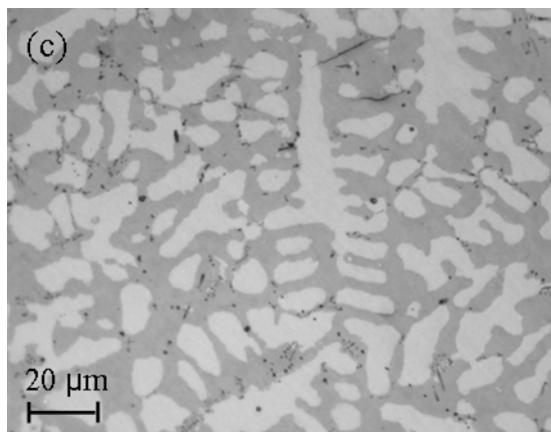


Figure III-21 : Etude métallographiques des alliages de composition voisine de 45 % at. Pt.

(a) par MEB (image en électrons rétrodiffusés BSE) d'un alliage biphasé de composition nominale $Ce_{0,58}Pt_{0,42}$ recuit à $950^{\circ}C$ pendant 1 mois. Cette micrographie montre une proportion massique d'environ 39% pour la phase blanche et 61% pour la phase grise, les compositions des phases estimées par EDX sont 43,2 % et 39,1 % at. Pt, respectivement. En considérant la phase grise de composition Ce_3Pt_2 , la composition de la phase blanche est estimée à 45,2 % at. Pt à l'aide de la règle des leviers inverses.



(b) par MEB d'un alliage biphasé de composition nominale $Ce_{0,545}Pt_{0,455}$ recuit à $950^{\circ}C$ pendant 1 mois. Cette micrographie montre une proportion massique d'environ 21% pour la phase blanche et 79% pour la phase grise, les compositions des phases estimées par EDX sont 48,2% et 43,8% at. Pt, respectivement. En considérant la phase blanche comme le composé équiatomique CePt à 49 % at. Pt (le composé CePt est placé à 49 % at. Pt), la composition de la phase grise est estimée à 44,9 % at. Pt à l'aide de la règle des leviers inverses.

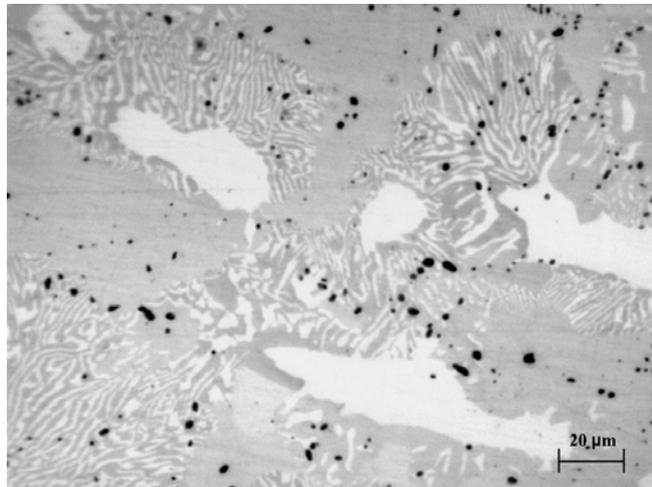


(c) par microscopie optique d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,556}Pt_{0,444}$ recuit à $600^{\circ}C$ pendant 4 mois. Cette micrographie montre une proportion massique d'environ 44% pour la phase blanche et 56 % pour la phase grise. En considérant la phase grise comme étant Ce_3Pt_2 , la composition de la phase blanche est estimée à 49,4 % at. Pt à l'aide de la règle des leviers inverses.

Un échantillon de composition 44,4 % at. Pt (Ce_5Pt_4) recuit à $600^{\circ}C$ pendant 4 mois puis trempé à l'eau est obtenu bi-phasé (Fig. III-21-c). L'analyse par DRX confirme la présence des phases Ce_3Pt_2 et CePt, leurs compositions, estimées par EDX (39,4 % et 48,5 % at. Pt, respectivement), concordent avec celles déduites de la règle des leviers inverses (Tab. III-8). Cette étude montre que la phase Ce_5Pt_4 est stable au-delà de $850^{\circ}C$ mais subit une décomposition à basse température. L'absence de la phase Ce_5Pt_4 à basse température ($T < 600^{\circ}C$) suppose l'existence d'une transformation eutectoïde du composé, mais nos investigations menées par ATD et DSC afin de déterminer la température du palier invariant sont restées infructueuses. Seules les métallographies réalisées sur les échantillons post-ATD

nous ont permis de mettre en évidence la transformation à l'état solide attendue pour Ce_5Pt_4 . L'examen d'un alliage à 44,4 % at. Pt après ATD ($T_{max} = 1400^\circ C$, vitesse de refroidissement de $2^\circ C/min$) révèle une structure lamellaire caractéristique, composée de Ce_3Pt_2 et de CePt. Cette microstructure ne peut être confondue avec celle correspondant à la formation de précipité et/ou de martensite. De plus, on observe que la réaction a lieu au sein des grains de Ce_5Pt_4 (phase gris clair, Fig. III-22) et que le front de réaction s'est brutalement arrêté au cours du refroidissement. Ceci peut témoigner du fait que la diffusion des espèces gouverne la cinétique de la transformation à l'état solide de la phase Ce_5Pt_4 . Il est correct de supposer que les difficultés de caractérisation de cette transformation par ATD puissent être liées à la cinétique lente de la réaction. D'après les analyses métallographiques réalisées sur des alliages recuits à différentes températures, nous supposons que la température de décomposition de Ce_5Pt_4 se situe entre $600^\circ C$ et $850^\circ C$.

Figure III-22 : Micrographie optique d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,556}Pt_{0,444}$ après ATD. L'échantillon a été porté à l'état liquide ($T_{max} = 1400^\circ C$). Au cours du refroidissement, la cristallisation primaire de CePt (phase blanche) est suivie par la formation péritectique de Ce_5Pt_4 (phase gris clair) en périphérie des grains primaires. On observe la décomposition eutectoïde de Ce_5Pt_4 , qui produit une structure lamellaire contenant CePt (phase blanche) et Ce_3Pt_2 (phase gris foncé).



La qualité des diagrammes de DRX sur poudre de la phase Ce_5Pt_4 ne nous a pas permis de vérifier sa structure cristalline en raison d'une cristallisation insuffisante de la phase. Pour résoudre ce problème, nous avons essayé de travailler sur des monocristaux. Un alliage de composition 39% at. Pt a été recuit à $1050^\circ C$ pendant 10 jours. A cette température, l'équilibre implique Ce_5Pt_4 et un liquide riche en cérium propice à la croissance de cristaux. Effectivement, nous avons trouvé des cristaux qui nous ont permis de réaliser une collecte aléatoire sur un monocristal de volume $100 \times 70 \times 10 \mu m^3$, de construire une matrice d'orientation et de déterminer la maille à l'aide d'un diffractomètre CAD-4. L'oxydation rapide de ces alliages ne nous a pas permis de faire une collecte complète d'intensités pour réaliser un affinement de structure. Ce_5Pt_4 cristallise avec une structure orthorhombique de type Ge_4Sm_5 , groupe d'espace $Pnma$ ($n^\circ 62$). Ce type de structure a été déjà rapporté pour les composés du type TR_5Pt_4 avec les éléments lourds de la série des lanthanides ($Z \geq 63$) et pour les composés Ce_5Ir_4 et Ce_5Rh_4 . Les paramètres de maille de la phase sont $a = 7,665 \text{ \AA}$, $b = 15,066 \text{ \AA}$ et $c = 7,616 \text{ \AA}$. Les paramètres structuraux du composé type Ge_4Sm_5 sont

présentés dans le tableau III-9. Dans cette structure, les atomes de platine en position 4c (2 sites distincts) ont 9 voisins (prisme trigonal tri-capé) parmi lesquels 1 atome de platine et 8 atomes de cérium. Les atomes de platine en position 8d ont 7 voisins cérium qui forment un prisme trigonal capé. Les atomes de cérium ont tous 6 voisins platine qui forment des octaèdres plus ou moins déformés.

Tableau III-9 : Paramètres structuraux de Ge_4Sm_5 [67Smi]

| Ge_4Sm_5 | | Groupe d'espace: $Pnma$ (n°62) | | $Z = 4$ | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------|---------|------|
| $a = 7,75 \text{ \AA}$ | $b = 14,94 \text{ \AA}$ | $c = 7,84 \text{ \AA}$ | $V = 907,75 \text{ \AA}^3$ | | |
| Atome | Site | x | y | z | occ. |
| Ge(1) | 4 c | 0,913 | 0,25 | 0,112 | 1 |
| Ge(2) | 4 c | 0,176 | 0,25 | 0,633 | 1 |
| Ge(3) | 8 d | 0,221 | 0,955 | 0,531 | 1 |
| Sm(1) | 4 c | 0,288 | 0,25 | 0,002 | 1 |
| Sm(2) | 8 d | 0,121 | 0,116 | 0,339 | 1 |
| Sm(3) | 8 d | 0,975 | 0,100 | 0,822 | 1 |

La figure III-23 montre que le volume obtenu pour la phase Ce_5Pt_4 est cohérent avec les valeurs rapportées pour les composés TR_5Pt_4 . On note le comportement différent de Eu_5Pt_4 lié à la valence de Eu plus proche de 2 que de 3.

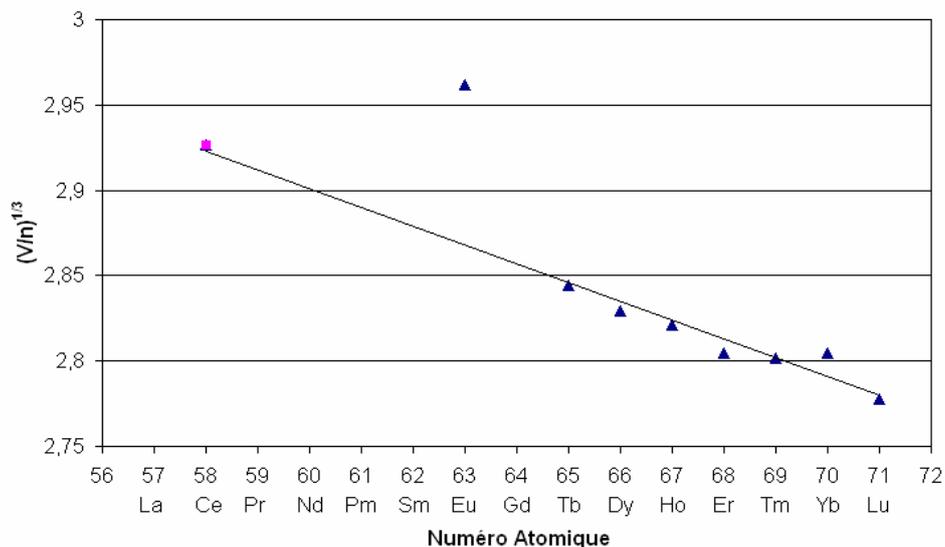


Figure III-23 : Racine cubique du rapport du volume de la maille par atome $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique pour les composés de type TR_5Pt_4 (■: ce travail; ▲: les études antérieures). En ignorant la valeur rapportée pour la phase Eu_5Pt_4 , la linéarité des données des études antérieures couvre bien le résultat obtenu pour la phase Ce_5Pt_4 .

f) Le composé intermétallique CePt

Le composé intermétallique CePt a été découvert par Dwight et *coll.* [65Dwi], qui ont proposé une structure orthorhombique de type CrB (groupe d'espace $Cmcm$, n° 63). Différents auteurs ayant travaillé sur ce composé, par métallographie des alliages bruts de fusion préparés au four à arc [65Dwi], par calorimétrie dynamique différentielle [78Pal], ont mentionné que les alliages bruts de fusion étaient toujours monophasés, ce qui est en accord avec une formation congruente, comme le proposent Massalski et *coll.* [90Mas], par analogie avec le composé homologue NdPt.

Les observations métallographiques que nous avons réalisées sur des alliages bruts de fusion nous conduisent à la même conclusion. Toutefois, nous pensons que la fusion congruente du composé équiatomique est légèrement décalée en composition du côté riche en cérium. Comme l'illustrent les figures III-24 et III-25, il semble que la stœchiométrie de la phase CePt ne soit pas 50 % at. Pt, mais environ 49% at. Pt. La figure III-24-a, qui montre la microstructure d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,50}Pt_{0,50}$ recuit à 1000°C pendant 2 mois, révèle la présence d'une phase plus riche en platine en équilibre avec CePt, tandis qu'un alliage à 49,1 % at. Pt recuit 2 mois à 1000°C (Fig. III-24-b) est monophasé. En outre, les études métallographiques menées de part et d'autre du composé ont confirmé que CePt est un composé stœchiométrique. En effet, les mesures EDX convergent vers $48,6 \pm 0,6$ % at. Pt pour les alliages de composition inférieure à 49 % at. Pt et vers $48,3 \pm 0,6$ % at. Pt pour les alliages de composition supérieure à 49 % at. Pt.

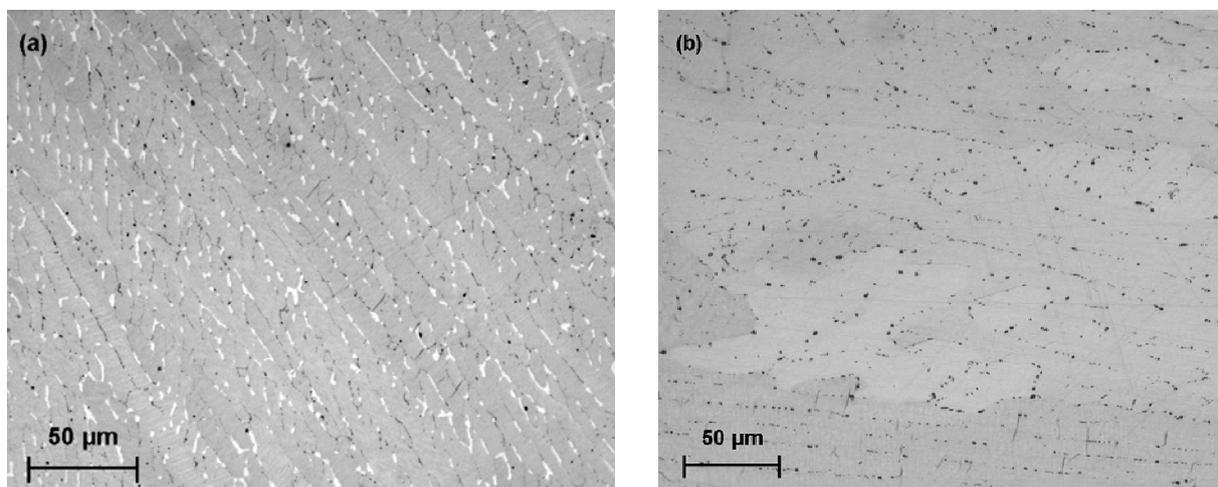


Figure III-24 : Micrographies optiques (a) d'un alliage biphasé de composition nominale $Ce_{0,50}Pt_{0,50}$ recuit à 1000°C (2 mois). Une phase secondaire (phase blanche) est en équilibre avec la phase CePt (phase grise) ; (b) d'un alliage monophasé de composition nominale $Ce_{0,509}Pt_{0,491}$ recuit à 1000°C.

Cet écart à la stœchiométrie 1/1 est confirmé par les résultats des analyses thermiques qui ont permis de déterminer les courbes de liquidus. En effet, l'extrapolation des courbes de liquidus autour du composé intermétallique permet d'estimer la température de fusion congruente de CePt à 1517°C pour un alliage de composition 49 % at. Pt.

CePt subit une transformation à l'état solide comme l'illustre la figure III-25 qui représente une micrographie optique d'un échantillon de composition nominale $\text{Ce}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ recuit à 1000°C pendant 2 mois puis trempé. Il semble que cette transformation soit étroitement liée à l'orientation cristalline de chaque grain, suggérant un mécanisme opérant par cisaillement. Il peut être intéressant de préciser que cette transformation induit des déplacements inter maille très courts qui ont été mis en évidence sous lumière polarisée (Fig. III-25), tandis que l'observation en lumière blanche non polarisée et champ clair ne permet pas de caractériser cette microstructure (Fig. III-26). La transformation, mise en évidence également pour les alliages recuits à plus basses températures (600°C , 400°C) et trempés, s'observe aussi dans des alliages bruts de fusion. Il semble en effet que CePt présente à basse température ($T < 200^\circ\text{C}$) une transition de phase qui peut se dérouler sans diffusion. Ce type de transformation à l'état solide a été déjà rapporté dans plusieurs composés équiatomiques : ZrPd [96Ben, 99Wat], ZrAu [98Lom], HfAu [00Lom], ZrPt [07Sta], ZrIr et ZrRh [09Sta]. Si la plupart des transformations à état solide produisant une phase martensitique complique la structure cristallographique des alliages et renforce les propriétés mécaniques du matériau, le type de transformation observé pour ces alliages équiatomiques conduit au contraire à une plus faible valeur de dureté. Pour le composé ZrPd par exemple, Waterstrat [92Wat] montre que la faible valeur de la dureté ($H_v \sim 300 \text{ kgf.mm}^{-2}$) de l'alliage est due à la présence de systèmes de glissement supplémentaires induits par la transformation martensitique. Compte tenu de la faible valeur de microdureté ($233 \pm 5 \text{ kgf.mm}^{-2}$) mesurée pour cette phase, CePt semble suivre le même comportement. Comme le montre la figure III-26 qui représente une micrographie d'un échantillon biphasé CePt-Ce₃Pt₄ soumis aux tests de microdureté, les contraintes appliquées lors des essais de dureté réalisés dans les grains de CePt (phase grise) font clairement apparaître les plans de glissement induits par la transformation martensitique. On note que le phénomène n'est pas observé dans les grains de Ce₃Pt₄ voisins (phase blanche).

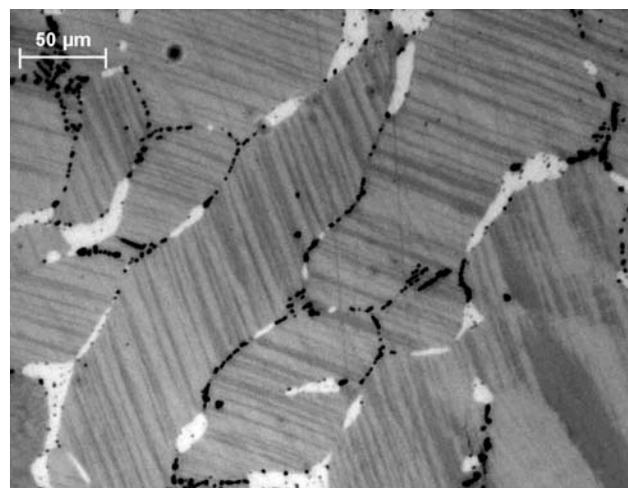


Figure III-25 : Micrographie optique en lumière polarisée de la transformation martensitique de la phase CePt (phase grise) dans un alliage de composition 50 % at. Pt, recuit 2 mois à 1000°C puis trempé.

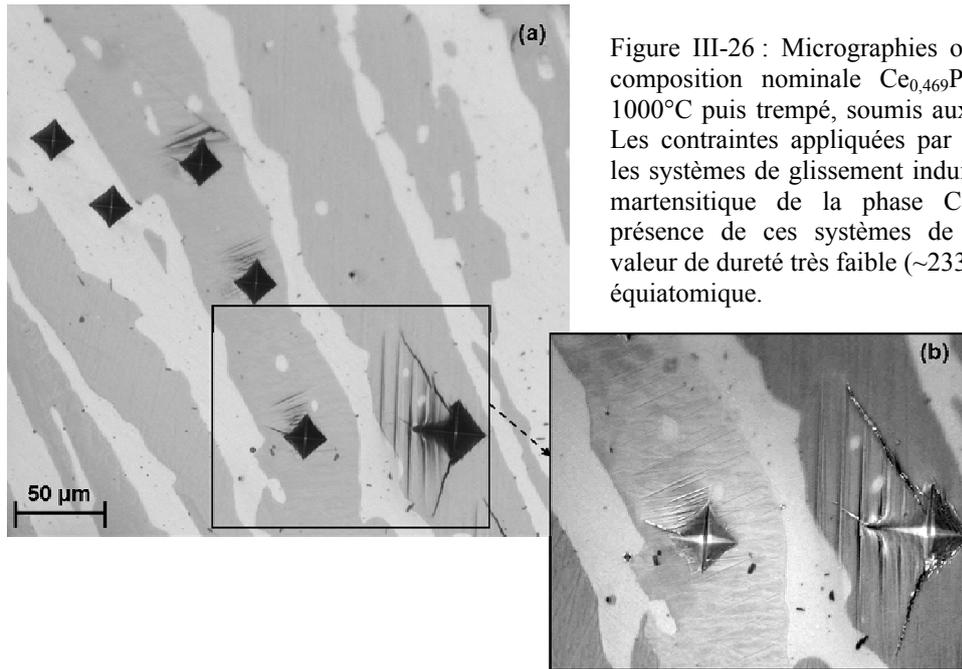


Figure III-26 : Micrographies optiques d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,469}\text{Pt}_{0,531}$ recuit 2 mois à 1000°C puis trempé, soumis aux essais de microdureté. Les contraintes appliquées par l'indentation ont activé les systèmes de glissement induits par la transformation martensitique de la phase CePt (phase grise). La présence de ces systèmes de glissement donne une valeur de dureté très faible ($\sim 233 \text{ kgf.mm}^{-2}$) au composé équiatomique.

La figure III-27-a présente le diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur la poudre d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,50}\text{Pt}_{50}$ recuit à 1000°C pendant 2 mois puis trempé. Par rapport à la structure type CrB indiquée dans la littérature [93Gom], nous avons observé deux réflexions supplémentaires avec des intensités relativement importantes, repérées par un astérisque sur le diagramme. Ces réflexions ne proviennent pas des phases voisines du système. En outre, leur présence dans tous les diagrammes enregistrés avec des alliages biphasés plus ou moins riches en cérium nous a convaincu qu'elles provenaient bien de la phase CePt. Notons enfin que l'affinement des paramètres de maille réalisé dans la structure type CrB en ignorant les réflexions supplémentaires conduit à des incertitudes types très élevées (Tab. III-11).

Ce résultat est cohérent avec la survenue d'une transformation à basse température mentionnée plus haut. Gómez Sal et *coll.* [93Gom] avaient également détecté des réflexions supplémentaires et les avaient attribuées à la présence, en faible quantité, d'une phase de type TbNi, de forme orthorhombique, qui résulte d'une distorsion de la structure originale CrB. Nos résultats ne nous permettent pas de confirmer cette hypothèse.

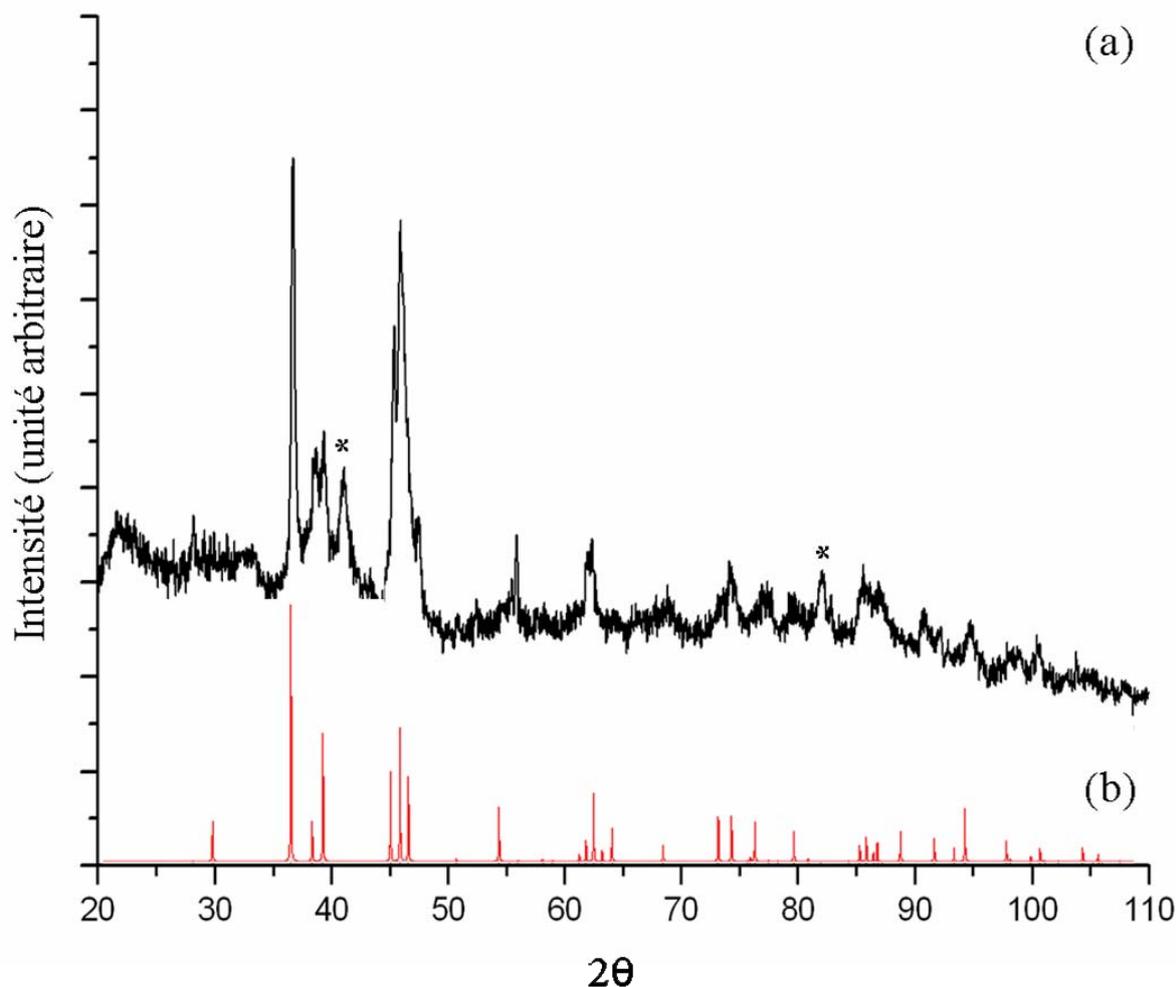


Figure III-27 : (a) Spectre de DRX de l'alliage $\text{Ce}_{0,50}\text{Pt}_{0,50}$ recuit à 1000°C pendant 2 mois et trempé dans l'eau. (b) Spectre de DRX calculé pour le composé ; structure orthorhombique, groupe d'espace $Cmc21$ (N°63), $a = 3,918 \text{ \AA}$, $b = 10,908 \text{ \AA}$ et $c = 4,527 \text{ \AA}$ [83Gig]. Nous avons mentionné la présence des pics supplémentaires (*) à $2\theta = 40,8^\circ$ et $2\theta = 81,8^\circ$ ($\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) qui ne correspondent pas aux composés voisins.

Tableau III-11 : Paramètres de maille affinés à l'aide de logiciel CELREF et les paramètres des études antérieures pour le composé CePt dans la structure CrB (les pics supplémentaires ont été ignorés).

| CePt | | Groupe d'espace : $Cmc21$ | | Prototype : CrB | | T= 300 K |
|---|----------|---------------------------|---------------------|------------------------------|------------|------------------|
| a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) | Réf. | |
| 3,921 | 10,920 | 4,524 | 193,7 | 11,50 | [65Dwi] | |
| 3,923 | 10,918 | 4,520 | 193,6 | 11,50 | [71Kri] | |
| 3,917 | 10,901 | 4,522 | 193,1 | 11,53 | [78Pal] | |
| 3,918 | 10,908 | 4,527 | 193,5 | 11,51 | [83Gig] | |
| 3,884 | 10,845 | 4,517 | 190,3 | 11,70 | [93Gom]* | |
| 3,91(2) | 10,91(8) | 4,50(3) | 192(4) | 11,60 | ce travail | |
| Paramètres structuraux de CePt [93Gom] | | | | | | |
| a = 3,884 Å | | b = 10,845 Å | | c = 4,517 Å | | T = 1,5 K |
| Atome | Site | x | y | z | | |
| Ce | 4c | 0 | 0,136 | 1/4 | | |
| Pt | 4c | 0 | 0,413 | 1/4 | | |

* le paramètre de maille a été mesuré à 1,5 K

Parmi toutes les structures qui naissent d'une distorsion de la structure CrB, seule la structure type β -CaCu (groupe d'espace $P2_1/m$, $a = 19,47 \text{ \AA}$, $b = 4,271 \text{ \AA}$, $c = 5,880 \text{ \AA}$, $\beta = 94,3^\circ$) couvre tous les pics observés mais les incertitudes obtenues par affinement des paramètres de maille sont toujours loin des valeurs acceptables (Tab. III-12). Nous ne pouvons donc conclure sur ce point : il est probable que la transformation à basse température soit incomplète rendant l'analyse très complexe.

Tableau III-12 : Paramètres de maille affinés à l'aide de logiciel CELREF pour le composé CePt dans la structure β -CaCu (tous les pics sont pris en compte).

| a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) |
|----------|---------|---------|-------------|-----------------------|------------------------------|
| 18,22(2) | 4,70(5) | 5,76(5) | 96,2(9) | 490(9) | 11,35 |

A titre indicatif, nous présentons en figure III-28 l'évolution de la valeur de $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour des composés équiatomiques TRPt qui cristallise dans les structures type CrB ou FeB et en prenant pour CePt les paramètres du tableau III-11. CePt se trouve proche de la droite des moindres carrés malgré des paramètres incertains et la possibilité d'une valence supérieure à 3.

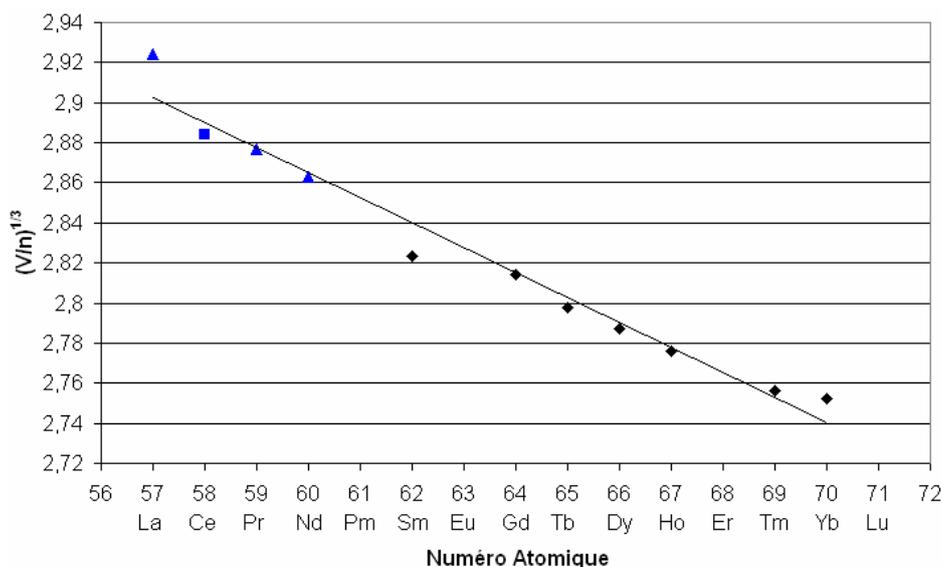


Figure III-28 : Racine cubique du rapport du volume de la maille au nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés équiatomiques TRPt (■ : ce travail; ▲ : les études antérieures pour la structure CrB; ◆ : les études antérieures pour la structure FeB).

g) Le composé intermétallique Ce_3Pt_4

Le composé intermétallique Ce_3Pt_4 a été identifié par Palenzona [77Pal] qui propose pour cette phase stœchiométrique, une structure hexagonale de type Pu_3Pd_4 qui a pour groupe d'espace $R\bar{3}$ (n° 148). Peu d'informations sont reportées concernant le type de formation de ce composé. Palenzona observe qu'un échantillon brut de fusion de composition 3/4 est monophasé tandis que Massalski et *coll.* [90Mas] proposent un type de formation péritectique par analogie avec le composé Nd_3Pt_4 . Les résultats de nos analyses métallographiques et thermiques nous ont permis de préciser ce dernier point, le type de structure cristalline ayant été confirmé d'après l'étude cristallographique menée par DRX.

La métallographie d'un alliage de composition 53,3 % at. Pt (Fig. III-29-a) révèle la séquence de cristallisation qui confirme la formation péritectique du composé Ce_3Pt_4 . On observe en effet la cristallisation dendritique des grains de CePt (phase claire), suivi de la formation péritectique en périphérie des grains primaires. On note également que le liquide a totalement disparu au cours de la réaction de formation de la phase Ce_3Pt_4 (phase grise). Cette observation est cohérente avec l'ensemble de nos résultats qui donnent une composition du liquide péritectique proche de celle du composé. Comme l'illustre la figure III-29-b qui représente une micrographie d'un alliage de composition 3/4 brut de fusion, on comprend pourquoi le type de formation ait été confondu antérieurement avec une fusion congruente. La température de la transformation péritectique, liquide + CePt \leftrightarrow Ce_3Pt_4 , a été détectée à $1359 \pm 5^\circ C$ par ATD. On observe que le palier péritectique se termine à environ 57,5 % at. Pt, expliquant pourquoi un alliage brut de fusion de composition 57,1 % at. Pt est quasiment monophasé (fig. III-29-b), en accord avec les observations reportées par Palenzona [77Pal].

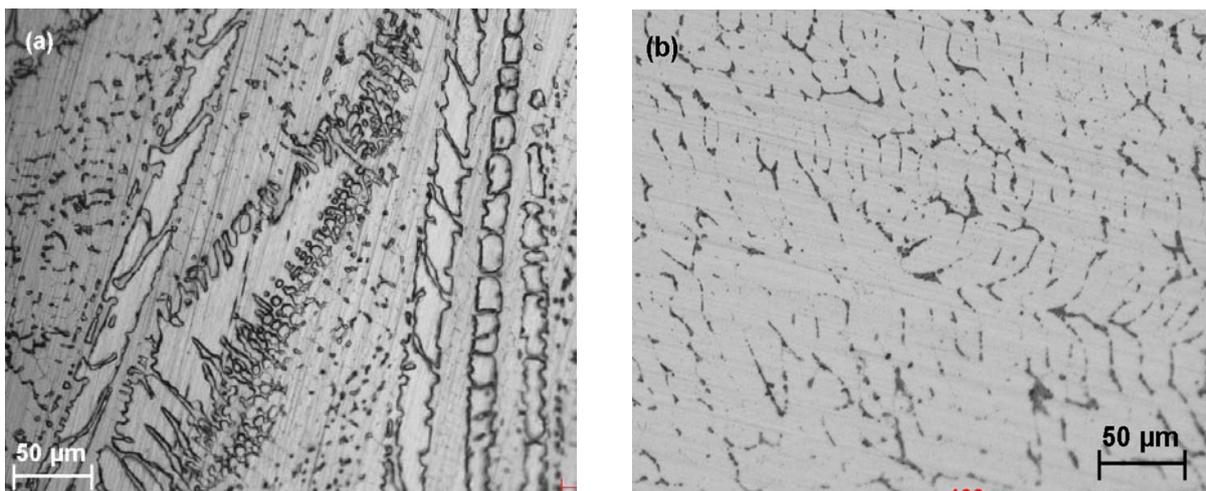


Figure III-29 : Micrographies optiques (a) d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,467}Pt_{0,533}$ brut de fusion, les dendrites de la phase CePt ont réagi avec le liquide résiduel riche en Pt formant la phase péritectique Ce_3Pt_4 en périphérie, et (b) d'un alliage brut de fusion de composition nominale $Ce_{0,429}Pt_{0,571}$ quasiment monophasé.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la structure cristalline de Ce_3Pt_4 a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre des alliages recuits à 400 °C, 600 °C et 1000 °C. Les paramètres de maille ont été affinés et sont comparés aux résultats des études antérieures dans le tableau III-13.

Tableau III-13: Paramètres de maille affinés à l'aide du logiciel CELREF et résultats des études antérieures pour Ce_3Pt_4 . Les paramètres structuraux du prototype Pu_3Pd_4 sont rappelés.

| Ce_3Pt_4 | | Groupe d'espace : $R\bar{3}$ | | Prototype : Pu_3Pd_4 $T = 300 \text{ K}$ | |
|--|----------|------------------------------|------------------------------|--|--|
| a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) | Réf. | |
| 13,657 | 5,781 | 933,8 | 12,81 | [77Pal] | |
| 13,653 | 5,780 | 933,1 | 12,82 | [98Ste] | |
| 13,683(4) | 5,796(1) | 939,9(3) | 12,73 | ce travail | |
| Paramètres structuraux de Pu_3Pd_4 [77Pal] | | | | | |
| $a = 13,344 \text{ Å}$ | | $c = 5,744 \text{ Å}$ | | $T = 300 \text{ K}$ | |
| Atome | Site | x | y | z | |
| Pd(1) | 3a | 0 | 0 | 0 | |
| Pd(2) | 3b | 0 | 0 | 0.5 | |
| Pd(3) | 18f | 0,273 | 0,218 | 0,278 | |
| Pu | 18f | 0,044 | 0,211 | 0,237 | |

La figure III-30-a représente le diagramme de diffraction de rayons X d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,43}\text{Pt}_{0,57}$ recuit à 600°C pendant 4 mois et trempé dans l'eau. Le diagramme calculé en utilisant les paramètres de maille affinés de Ce_3Pt_4 et les positions atomiques de la structure type Pu_3Pd_4 est donné en figure III-30-b pour comparaison. Le tableau III-14 contient les distances réticulaires, les intensités expérimentales ainsi que les intensités calculées. Le bon accord entre les données expérimentales et calculées nous permet de confirmer le type de structure précédemment reportée. Les atomes de platine en position 3a et 3b ont 8 voisins, 2 atomes de platine et 6 atomes de cérium, en coordinence cubique. Les atomes de platine en position 18f en ont 9, 3 atomes de platine et 6 atomes de cérium. Enfin, les atomes de cérium ont 9 voisins platine.

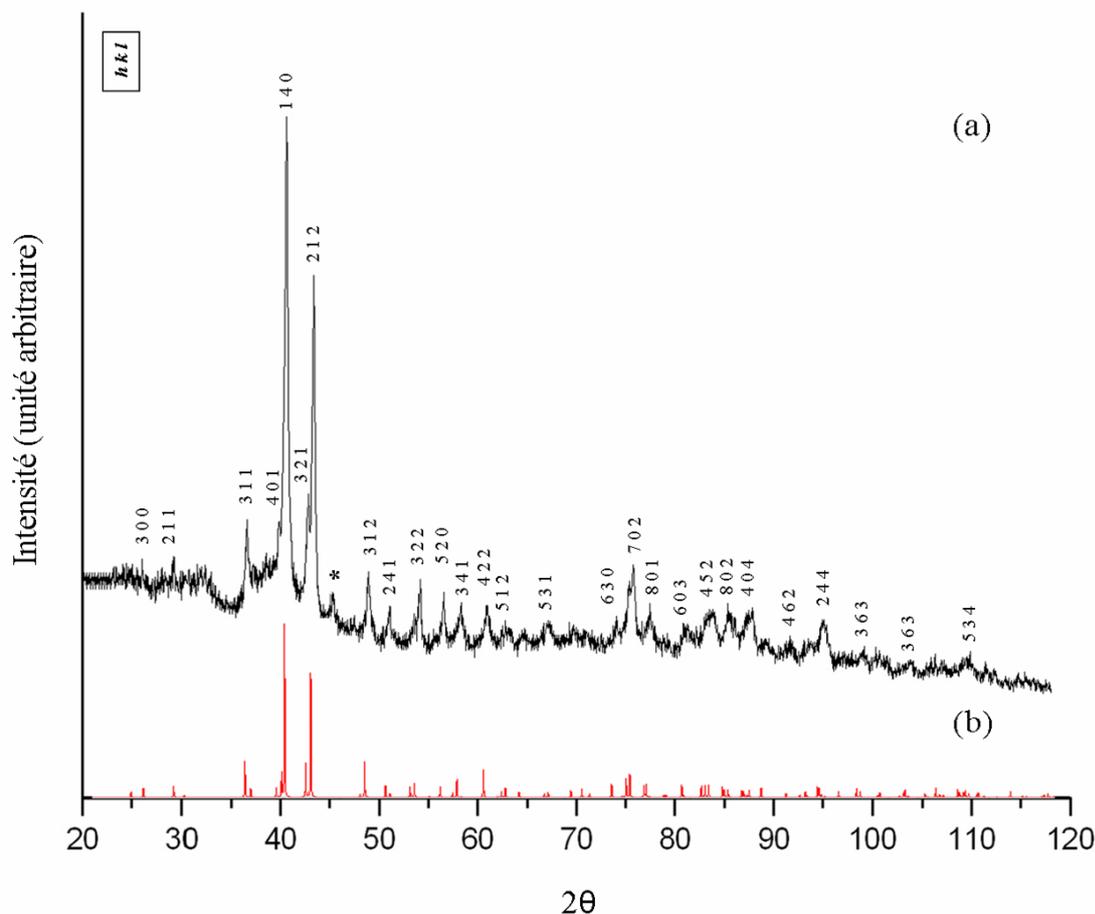


Figure III-30: (a) Diagramme de DRX de l'alliage de composition nominale $Ce_{0,329}Pt_{0,571}$ recuit à 600 °C pendant 4 mois et trempé dans l'eau. (b) Diagramme de DRX calculé ; structure hexagonale, groupe d'espace $R\bar{3}m$ (n° 148), $a = 13,683(4)$ Å et $c = 5,796(1)$ Å ; les positions atomiques sont tirées de la structure type Pu_3Pd_4 . Par souci de clarté, tous les pics n'ont pas été indexés. * Réflexion la plus intense du composé CePt présent en impureté.

Tableau III-14 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées ($I \geq 4$) pour le composé Ce_3Pt_4 ; $a = 13,683(4)$ Å, $c = 5,796(1)$ Å, $V = 939,9(3)$ Å³ et $Z = 6$. Pour les intensités calculées, nous avons utilisé la position des atomes dans la structure type Pu_3Pd_4 .

| <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> | <i>d</i> _{exp} (Å) | <i>d</i> _{cal} (Å) | <i>I</i> _{exp} | <i>I</i> _{cal} |
|----------|----------|----------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 3 | 0 | 0 | 3,965 | 3,950 | 5 | 5 |
| 2 | 1 | 1 | 3,549 | 3,544 | 6 | 5 |
| 3 | 1 | 1 | 2,860 | 2,859 | 19 | 19 |
| 1 | 0 | 2 | - | 2,815 | - | 5 |
| 4 | 0 | 1 | 2,643 | 2,638 | 16 | 6 |
| 2 | 0 | 2 | 2,604 | 2,604 | 14 | 14 |
| 1 | 4 | 0 | 2,584 | 2,586 | 100 | 100 |
| 3 | 2 | 1 | 2,458 | 2,461 | 24 | 19 |
| 2 | 1 | 2 | 2,433 | 2,433 | 72 | 64 |
| 1 | 2 | 2 | 2,433 | 2,433 | 72 | 8 |
| 1 | 3 | 2 | 2,174 | 2,174 | 16 | 6 |
| 3 | 1 | 2 | 2,174 | 2,174 | 16 | 15 |
| 2 | 4 | 1 | 2,092 | 2,089 | 6 | 6 |
| 5 | 1 | 1 | 1,997 | 1,998 | 12 | 5 |
| 3 | 2 | 2 | 1,981 | 1,983 | 12 | 7 |
| 5 | 2 | 0 | 1,896 | 1,898 | 10 | 5 |
| 3 | 4 | 1 | 1,847 | 1,847 | 8 | 7 |
| 4 | 2 | 2 | 1,771 | 1,772 | 10 | 16 |
| 5 | 1 | 2 | 1,720 | 1,715 | 4 | 5 |
| 6 | 3 | 0 | 1,489 | 1,493 | 5 | 7 |
| 4 | 5 | 1 | 1,468 | 1,468 | 12 | 9 |
| 3 | 5 | 2 | 1,462 | 1,462 | 15 | 6 |
| 7 | 0 | 2 | 1,462 | 1,462 | 15 | 6 |
| 1 | 0 | 4 | 1,436 | 1,438 | 8 | 7 |
| 8 | 0 | 1 | 1,436 | 1,435 | 8 | 7 |
| 6 | 0 | 3 | 1,382 | 1,381 | 3 | 6 |
| 8 | 1 | 1 | 1,348 | 1,349 | 8 | 6 |
| 4 | 5 | 2 | 1,343 | 1,344 | 8 | 7 |
| 1 | 3 | 4 | 1,322 | 1,326 | 7 | 6 |
| 8 | 0 | 2 | 1,320 | 1,319 | 8 | 4 |
| 2 | 4 | 4 | 1,217 | 1,217 | 8 | 5 |
| 6 | 6 | 0 | 1,141 | 1,140 | 2 | 4 |

La figure III-31 représente le comportement de $(V/n)^{1/3}$ pour les composés TR_3Pt_4 en fonction du numéro atomique des lanthanides. La valeur obtenue pour la phase Ce_3Pt_4 s'intègre parfaitement à la droite trouvée pour les autres terres rares.

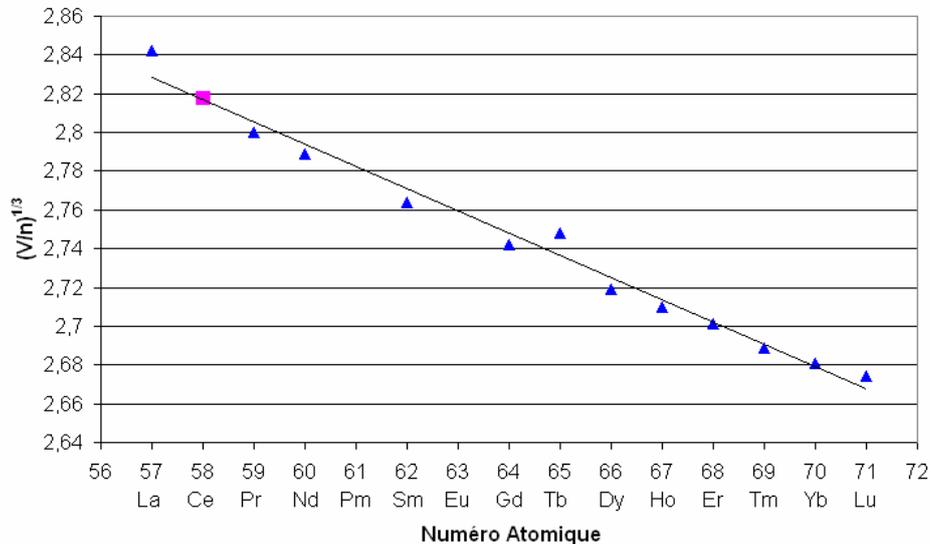


Figure III-31: Racine cubique du rapport du volume de la maille au nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TR_3Pt_4 (■ : ce travail; ▲ : les études antérieures).

Les observations métallographiques montrent que les alliages dans le domaine de composition 57,1-66,6 % at. Pt subissent une transformation eutectique, liquide $\leftrightarrow Ce_3Pt_4 + CePt_2$, qui a été détectée par ATD à $1311 \pm 5^\circ C$. Nous situons la composition du liquide eutectique à environ 59 % at. Pt d'après l'étude métallographique. La figure III-32 représente la métallographie d'un alliage brut de fusion à 61 % at. Pt qui révèle la formation de dendrites de la phase $CePt_2$ entourées par la structure eutectique globulaire.

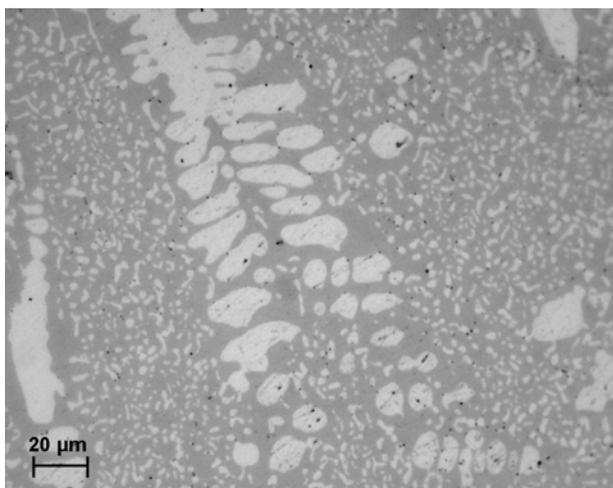


Figure III-32 : Micrographie optique d'un alliage de composition nominale $Ce_{0,39}Pt_{0,61}$ brut de fusion. La structure eutectique globulaire s'est formée autour des grains primaires de la phase $CePt_2$.

h) Le composé intermétallique CePt₂

Le composé CePt₂ a été identifié par Zachariasen [49Zac]. Il cristallise dans une structure cubique de type MgCu₂ (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, n° 227). Harris [68Har, 73Har] a proposé l'existence d'un large domaine d'homogénéité, qui a été également admis par Lawrence et coll. [97Law] et Chen et coll. [06Che]. Par extrapolation des paramètres de maille, Harris donne une estimation de l'étendue du domaine d'homogénéité dont la composition varie de 65,5-75,7 % at. Pt à 900°C. Massalski et coll. [90Mas] proposent une formation congruente du composé par analogie avec le diagramme de phases du système Nd-Pt et un domaine de composition allant de 66,7 à 75 % at. Pt. On peut noter que l'on retrouve un domaine d'homogénéité étendu comparable pour le composé 1/2 dans plusieurs systèmes homologues, LaPt₂, PrPt₂ et GdPt₂ [73Har].

Nos observations métallographiques, par microscopies optique et électronique réalisées sur des alliages bruts de fusion, confirment les résultats antérieurs. Les analyses thermiques, réalisées à la limite de notre appareillage (1740°C), apportent quelques précisions concernant le domaine de stabilité du composé CePt₂. Les micrographies ont révélé des microstructures monophasées dans un grand domaine de composition, confirmant, d'une part, la formation congruente du composé (Fig. III-33), et d'autre part, l'existence d'un large domaine d'homogénéité, en accord avec les résultats antérieurs.

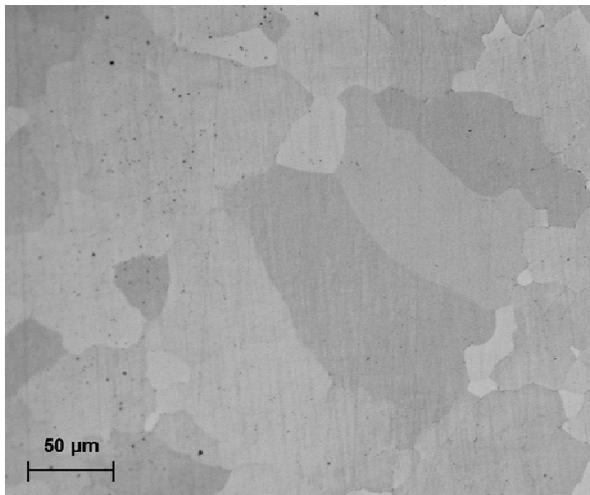
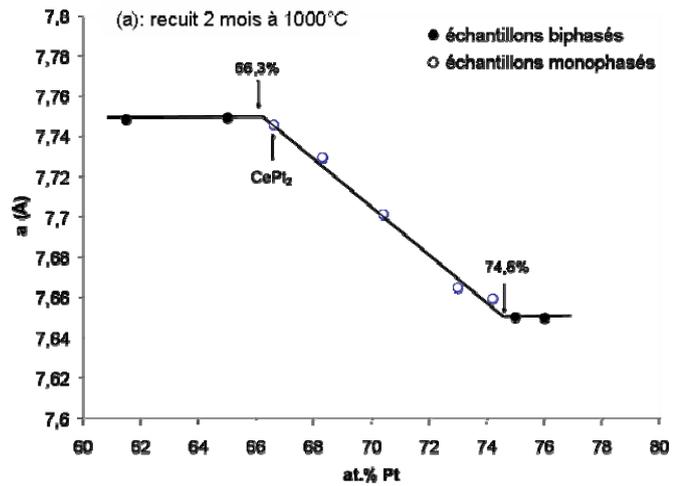


Figure III-33: Micrographie optique sous lumière polarisée d'un alliage brut de fusion de composition nominale Ce_{0,333}Pt_{0,667}. La forme des grains et leur taille confirment le type de formation congruente de la phase CePt₂. L'oxydation rapide de la phase influe sur la qualité de la métallographie.

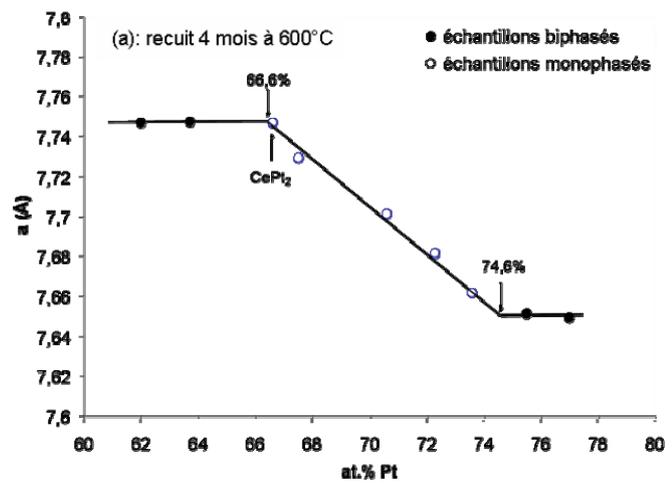
Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre montrent que tous les échantillons monophasés cristallisent dans la même structure, de type-MgCu₂, avec une diminution linéaire des paramètres de maille quand le contenu en platine augmente. La figure III-34 représente l'évolution des paramètres en fonction de la composition pour des alliages recuits pendant 2 mois à 1000°C (a), 4 mois à 600°C (b) et 11 mois à 400°C (c) puis trempés. Par extrapolation des paramètres de maille, nous avons estimé les limites du domaine d'homogénéité du composé à 66,3 et 74,6 % at. Pt à 1000°C. Ce domaine va de 66,6 à 74,6 % at. Pt à 600 °C, et de 67,1 à 74,3 % at. Pt à 400°C.

Figure III-34 : Variations des paramètres de maille, à la température ambiante, en fonction du pourcentage atomique du Pt pour les alliages dans la structure C15

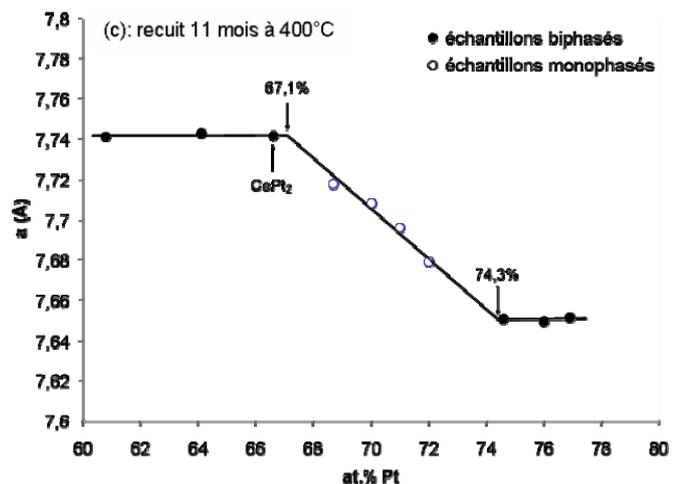
(a) recuit 2 mois à 1000°C puis trempés.



(b) recuit 4 mois à 600°C puis trempés



(c) recuit 11 mois à 400°C puis trempés

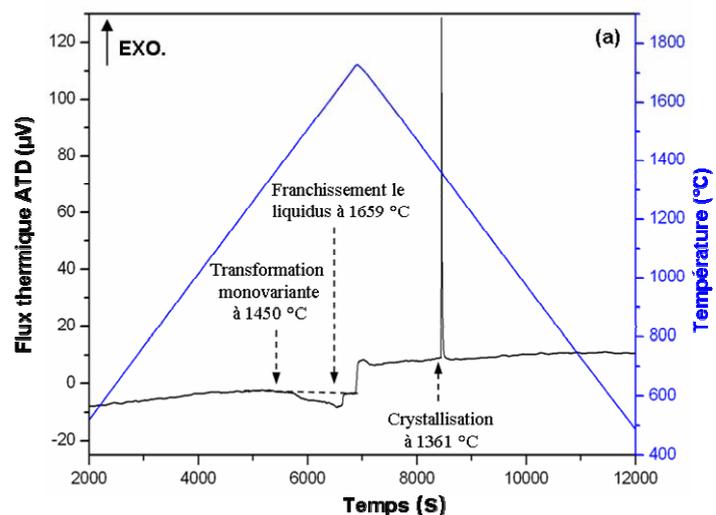


En rassemblant les résultats des ATD obtenus dans l'intervalle de composition 65-76 % at. Pt, il apparaît que la substitution du cérium par le platine augmente la stabilité du composé. La figure III-35 représente les courbes d'ATD réalisées sur des alliages de

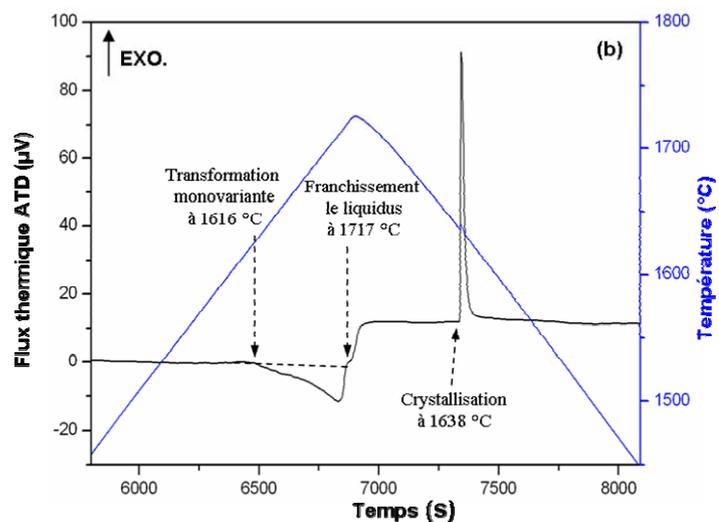
compositions nominales $Ce_{0,333}Pt_{0,667}$ (a) et $Ce_{0,30}Pt_{0,70}$ (b). Dans les deux cas, nous observons, au cours de l'échauffement, l'entrée (courbe de solidus) dans le domaine de transformation monovariante, $CePt_{2+x} \leftrightarrow$ liquide, qui se traduit par une déviation de la ligne de base due à la contribution endothermique associée à la fusion du composé, suivie de la remontée du signal différentiel au franchissement de la courbe de liquidus. Au cours du refroidissement, on observe la cristallisation de $CePt_{2+x}$ avec une forte surfusion. Les températures des courbes de solidus et de liquidus sont plus élevées à mesure que l'alliage s'enrichit en platine. Contrairement au tracé proposé par Massalski, il semble que la température de fusion congruente du composé soit maximale à la composition $CePt_3$. L'extrapolation des courbes de liquidus autour du composé $CePt_{2+x}$ nous permet d'estimer la température de fusion congruente à environ $1750^\circ C$ pour un alliage de composition voisine de 75 % at. Pt. Ce résultat n'est pas surprenant si on regarde le travail réalisé par Harris [73Har] sur le composé homologue $GdPt_2$. L'auteur propose une température de fusion de $GdPt_{2+x}$ supérieure à celle de $GdPt_2$.

Figure III-35 : Courbes d'ATD réalisées sur les alliages de composition nominale :

(a) $Ce_{0,333}Pt_{0,667}$. La courbe de solidus est franchie à $1450^\circ C$



(b) $Ce_{0,30}Pt_{0,70}$. La courbe de solidus est franchie à $1616^\circ C$, ce qui montre que la stabilité du composé $CePt_{2+x}$ augmente tandis que l'alliage s'enrichit en Pt.



Nos observations métallographiques (Fig. III-36) réalisées sur les échantillons de compositions voisines de 75 % at. Pt révèlent la formation d'aiguilles martensitiques qui suppose l'existence d'une transformation à l'état solide de la phase CePt_{2+x} . D'une part, la variation des limites de solubilité aux frontières du domaine d'homogénéité du composé ne crédite pas la formation d'aiguilles de précipitation. D'autre part, la forme et la taille de ces aiguilles, très fines ($\sim 1 \mu\text{m}$) et très longues (100-300 μm), ne sont pas compatibles avec un mécanisme de formation par diffusion. L'origine martensitique de cette transformation a déjà été rapportée par Harris [68Har], et comme notre prédécesseur, nous avons observé cette transformation pour des alliages de même composition, non seulement bruts de fusion, mais aussi pour des échantillons recuits et trempés. Ces observations nous conduisent à penser que l'instabilité de la structure C15, à l'origine de transformations martensitiques, implique l'existence d'une transformation de phase à basse température. La présence de raies de diffraction supplémentaires observées dans les diagrammes de poudres enregistrés à température ambiante tend à confirmer cette hypothèse. Toutefois, il convient de rester prudent car nous ne pouvons affirmer, en l'état, que ces raies n'appartiennent pas à une phase voisine plus riche en Pt. D'autant qu'aucune transformation de phase impliquant le composé CePt_{2+x} n'a été détectée par ATD.

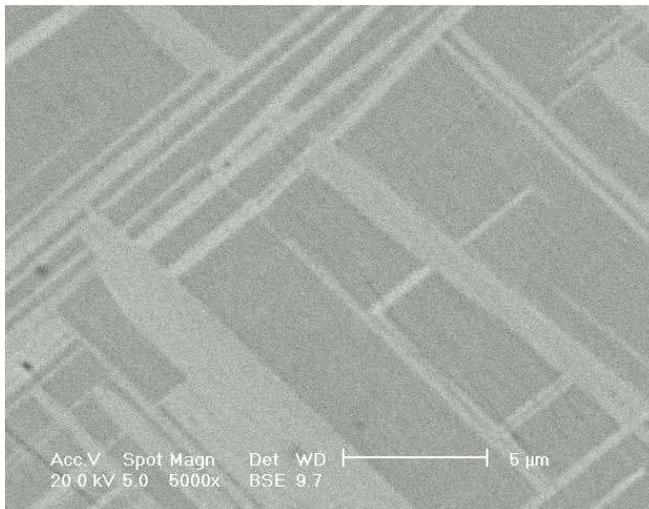


Figure III-36 : Micrographie en électrons rétrodiffusés (BSE) d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,25}\text{Pt}_{0,75}$ recuit à 1000°C pendant 2 semaines et trempé.

Comme il est mentionné plus haut, nous confirmons la structure type MgCu_2 pour CePt_2 . Les paramètres de maille affinés de la phase CePt_2 pour des échantillons recuits à différentes températures et trempés sont rassemblés dans le tableau III-14.

Tableau III-14 : Paramètres de maille affinés à l'aide du logiciel CELREF et les paramètres des études antérieures pour la phase CePt_2 de composition nominale $\text{Ce}_{0,333}\text{Pt}_{0,667}$. Les paramètres structuraux du prototype MgCu_2 sont rappelés.

| a (Å) | V (Å ³) | Traitement thermique | Réf. | |
|---|---------------------|--|------------|-----|
| 7,714 | 459,0 | ? | [49Zac] | |
| 7,723 | 460,6 | recuit à 700°C ou à 900°C | [61Dwi] | |
| 7,7329 | 462,4 | synthétisé par réduction de carbure de cérium par Pt | [71Kri] | |
| 7,7354 | 462,9 | recuit à 1300° ± 50°C (15 minutes) puis refroidi dans le four jusqu'à 700°C, puis refroidit lentement jusqu'à température ambiante | [72Jos] | |
| 7,729 | 461,7 | synthétisé par réduction de cérine par Pt | [73Erd] | |
| 7,735 | 462,8 | recuit à une température inconnue (plusieurs semaines) | [80Olc] | |
| 7,725 | 461,0 | brut de fusion | [82Bar] | |
| 7,705 | 457,4 | recuit à 900°C (2jours) | [83Sam] | |
| 7,740 | 463,7 | ? | [84Mih] | |
| 7,745 | 464,6 | recuit à 1200 K ou 1370 K (16-40 heures) | [97Law] | |
| 7,730 | 461,9 | brut de fusion | [06Che] | |
| 7,738(3) | 463,3 | brut de fusion | ce travail | |
| 7,741(4) | 463,9 | recuit à 400°C (11 mois) suivi de trempe | ce travail | |
| 7,746(7) | 464,8 | recuit à 600°C (4 mois) suivi de trempe | ce travail | |
| 7,745(4) | 464,6 | recuit à 1000°C (1mois) suivi de trempe | ce travail | |
| Paramètres structuraux de CePt_2 [83Sam] | | | | |
| a = 7,705 Å | | T = 300 K | | |
| Atome | Site | x | y | z |
| Ce | 8a | 0 | 0 | 0 |
| Pt | 16d | 5/8 | 5/8 | 5/8 |

La figure III-37 présente le diagramme de DRX expérimental (a) d'un alliage $\text{Ce}_{0,333}\text{Pt}_{0,667}$ brut de fusion ainsi que le diagramme calculé (b). Le tableau III-15 liste les distances réticulaires et les intensités expérimentales et calculées. On note le bon accord général qui atteste la justesse de la structure.

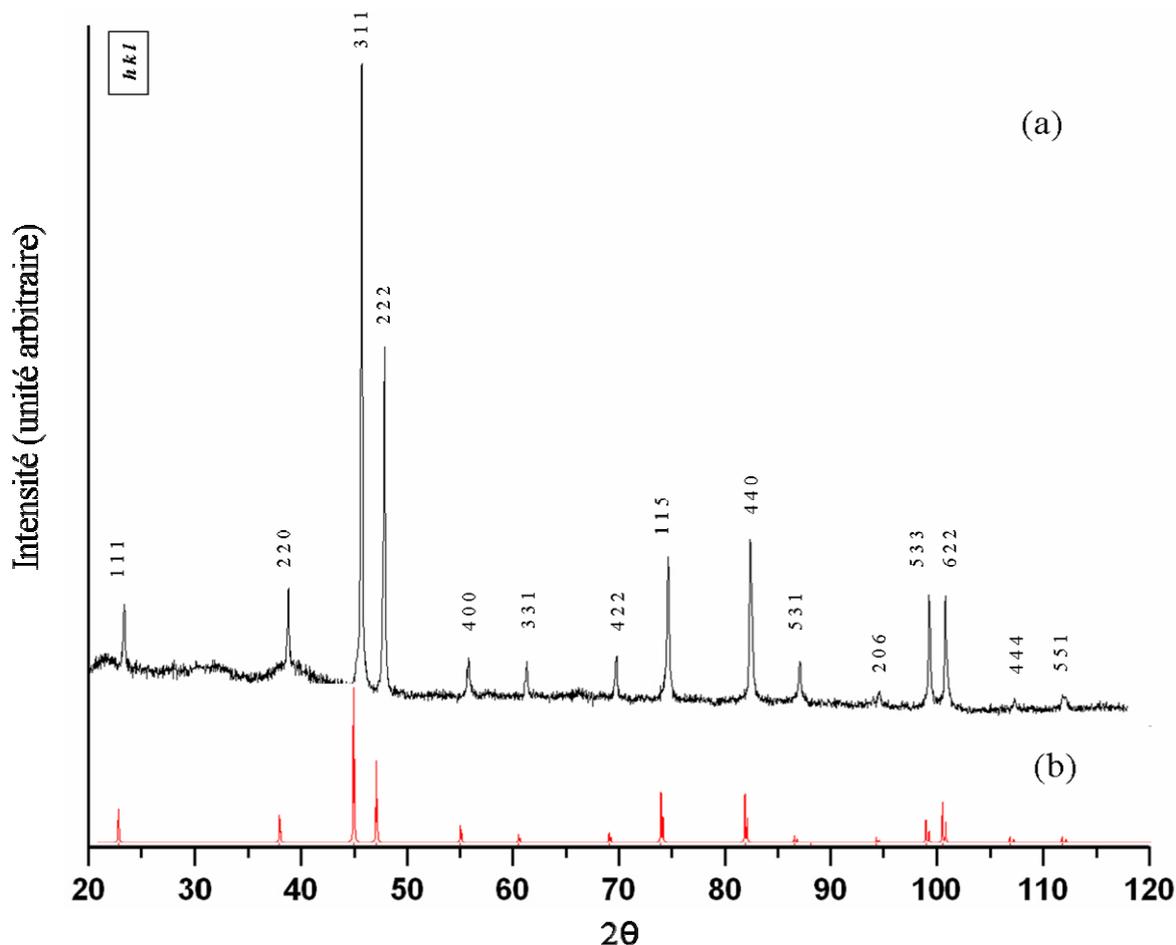


Figure III-37: (a) Diagramme de DRX de l'alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,333}\text{Pt}_{0,667}$ brut de fusion
(b) Diagramme de DRX calculé pour le composé ; structure cubique, groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227).

Tableau III-15 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées pour la phase CePt_2 brut de fusion ; $a = 7,738(3) \text{ \AA}$, $V = 463,3(2) \text{ \AA}^3$ et $Z = 8$.

| h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{\AA})$ | $d_{\text{cal}}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| 1 | 1 | 1 | 4,467 | 4,462 | 11 | 20 |
| 2 | 2 | 0 | 2,736 | 2,734 | 14 | 17 |
| 3 | 1 | 1 | 2,333 | 2,333 | 100 | 100 |
| 2 | 2 | 2 | 2,234 | 2,233 | 56 | 53 |
| 4 | 0 | 0 | 1,934 | 1,932 | 6 | 11 |
| 3 | 1 | 1 | 1,775 | 1,772 | 6 | 5 |
| 4 | 2 | 2 | 1,580 | 1,580 | 6 | 6 |
| 3 | 3 | 3 | 1,489 | 1,489 | 23 | 8 |
| 5 | 1 | 1 | 1,489 | 1,490 | 23 | 25 |

| h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{\AA})$ | $d_{\text{cal}}(\text{\AA})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| 4 | 4 | 0 | 1,369 | 1,368 | 25 | 32 |
| 5 | 3 | 1 | 1,306 | 1,308 | 6 | 4 |
| 4 | 4 | 2 | - | 1,290 | - | 1 |
| 6 | 2 | 0 | 1,221 | 1,223 | 2 | 3 |
| 5 | 3 | 3 | 1,180 | 1,180 | 17 | 15 |
| 6 | 2 | 2 | 1,166 | 1,167 | 17 | 26 |
| 4 | 4 | 4 | 1,116 | 1,117 | 2 | 4 |
| 7 | 1 | 1 | 1,084 | 1,084 | 4 | 2 |
| 5 | 5 | 1 | 1,084 | 1,084 | 4 | 2 |

La figure III-38 présente la maille élémentaire du composé CePt_2 . Dans cette structure $C15$, les atomes de platine ont 12 voisins (6 Pt + 6 Ce) qui forment un cuboctaèdre et les atomes de cérium ont 16 voisins (12 Pt + 4 Ce). Dans une maille avec $a = 7,738(3) \text{ \AA}$, les distances interatomiques Pt-Pt, Ce-Pt et Ce-Ce sont $2,74 \text{ \AA}$, $3,21 \text{ \AA}$ et $3,35 \text{ \AA}$, respectivement.

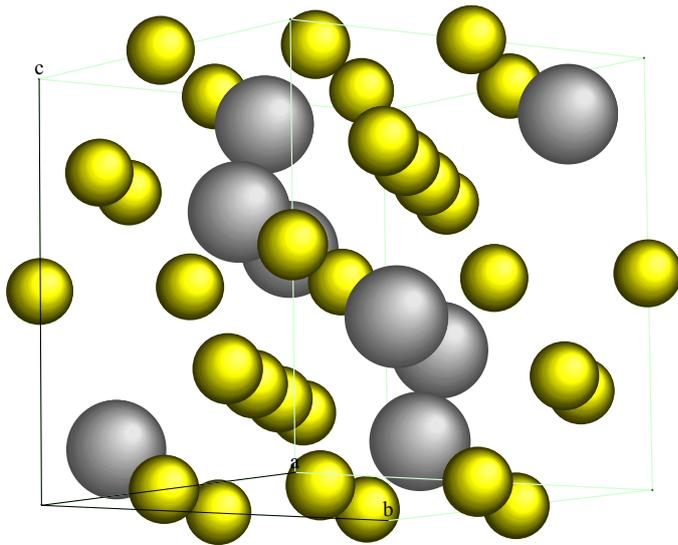


Figure III-38 : Représentation schématique de la maille élémentaire du composé CePt₂.

La figure III-39 présente le comportement de $(V/n)^{1/3}$ pour les composés TRPt₂ en fonction du numéro atomique des lanthanides. Si l'on omet LaPt₂ et EuPt₂, la linéarité est bien vérifiée. L'écart à cette linéarité pour EuPt₂ est là encore très probablement dû à une valence bien inférieure à 3 pour Eu.

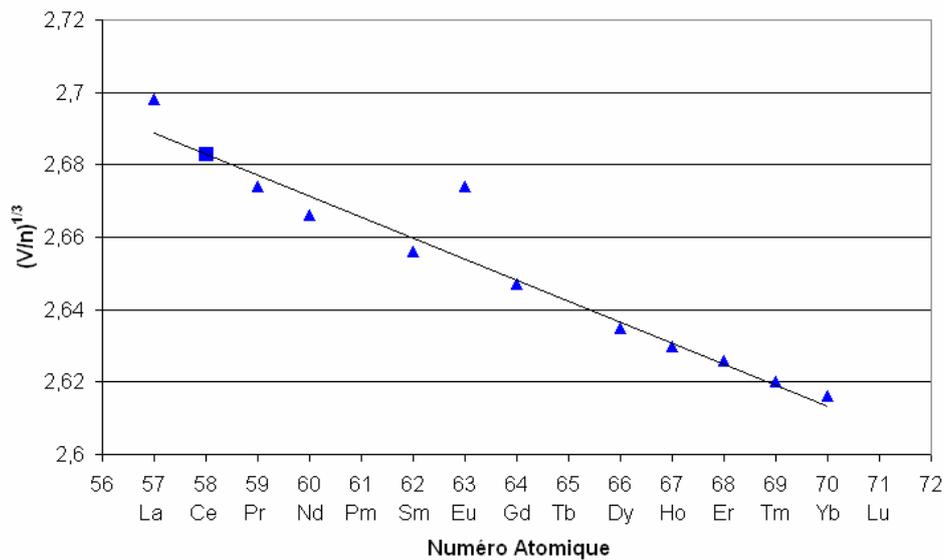


Figure III-39 : Racine cubique du rapport du volume de la maille au nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ en fonction du numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TRPt₂ (■ : ce travail; ▲ : les études antérieures).

i) Le composé intermétallique CePt_x

Le composé intermétallique suivant, que l'on trouve dans la compilation de Massalski est CePt₅ [90Mas]. Dans notre travail, nous proposons l'existence d'un composé intermédiaire au regard des résultats de l'étude métallographique et des différents paliers invariants détectés par ATD.

Trois paliers invariants ont en effet été mis en évidence dans un domaine de composition compris entre 76 et 82 % at. Pt. Une interprétation des équilibres entre phases impliquant un nouveau composé est proposée ; notre hypothèse s'appuie sur le fait que, mettant à part le palier eutectique (affecté à l'invariant le plus bas en température : $1688 \pm 4^\circ\text{C}$), les résultats des analyses thermiques montrent clairement que les deux paliers invariants détectés à haute température (1718°C et 1724°C) ne peuvent pas être associés à la phase CePt₅. En outre, les métallographies réalisées sur des échantillons de compositions supérieures à 80 % at. Pt font apparaître sans ambiguïté une nouvelle phase. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure de donner la formule chimique de ce nouveau composé, que nous nommons CePt_x.

Les observations métallographiques réalisées sur un alliage brut de fusion de composition 78,4 % at. Pt (Fig. III-40) révèlent sans ambiguïté la formation primaire d'une phase riche en Pt suivie de la cristallisation eutectique. Bien que les structures cristallines des composés CePt₅ et CePt₂ soient parfaitement connues, nous n'avons pas pu différencier les raies de diffraction caractéristiques de CePt₅ de celles provenant de CePt_x. Ce n'est qu'en confrontant les résultats de l'étude métallographique avec ceux des ATD qu'il est possible de proposer des équilibres entre phases cohérents. Nous proposons que l'invariant détecté à 1688°C corresponde à la réaction eutectique, $\text{CePt}_2 + \text{CePt}_x \leftrightarrow \text{liquide}$. Les résultats des analyses thermiques menées à la limite de notre appareillage dans cette région du système sont présentés dans les figures III-41 et III-42. La courbe d'ATD enregistrée sur un échantillon de composition nominale Ce_{0,24}Pt_{0,76} (Fig. III-41) montre un pic endothermique détecté à 1686°C correspondant au franchissement du palier eutectique, tandis que le signal ne rejoint pas la ligne de base jusqu'à la température maximale d'analyse (1740°C), situant ainsi la courbe de liquidus au-delà de 1740°C . L'effet endothermique associé à la réaction eutectique est plus fort pour l'échantillon à 77,3 % at. Pt (Fig. III-41) ; on note que le signal rejoint la ligne de base après la transformation, ce qui nous permet de définir la composition du point eutectique à 77,3 % at. Pt. En utilisant les deux analyses réalisées sur des échantillons de compositions hyper-eutectiques, une analyse de Tammann situe le composé CePt_x à environ 82 % at. Pt, ce qui donne une formule chimique approchée Ce₂Pt₉. Aucun composé homologue n'est reporté pour cette composition.

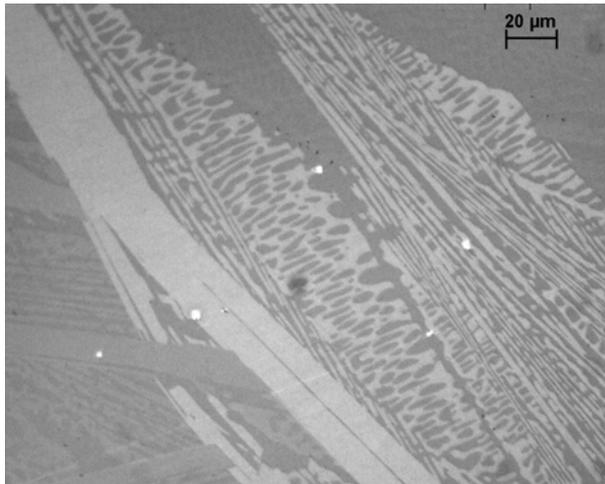
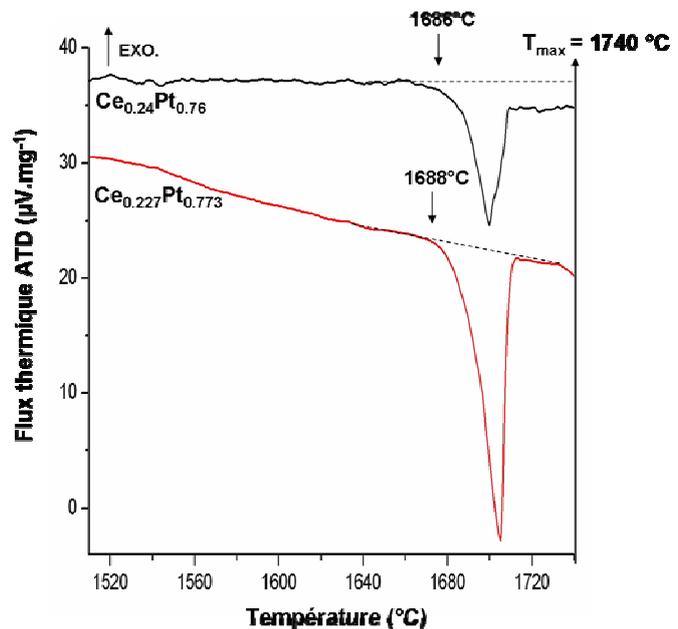


Figure III-40 : Micrographie optique sous lumière polarisée d'un échantillon de composition nominale $\text{Ce}_{0.219}\text{Pt}_{0.784}$ brut de fusion. La structure eutectique est cristallisée autour des grains primaires de la phase CePt_x .

Figure III-41 : Courbes d'ATD à haute température de deux alliages à 76 et 77,3 % at. Pt. La composition du liquide eutectique est estimée à 77,3 % at. Pt compte tenu de l'allure du signal : retour à la ligne de base après la transformation invariante détectée à 1688°C .



Comme nous l'avons mentionné plus haut, aucun des trois paliers invariants nouvellement détectés ne peut être associé à la phase CePt_5 . Les courbes d'ATD enregistrées pour les échantillons de compositions nominales $\text{Ce}_{0.167}\text{Pt}_{0.833}$ (CePt_5) et $\text{Ce}_{0.158}\text{Pt}_{0.842}$ (Fig. III-42) ne révèlent pas de transformation au-dessus de 1600°C , en particulier pour CePt_5 , aucun changement de ligne de base n'a été enregistré jusqu'à 1740°C . En revanche, les trois courbes ATD enregistrées pour les échantillons de compositions nominales $\text{Ce}_{0.22}\text{Pt}_{0.78}$, $\text{Ce}_{0.195}\text{Pt}_{0.805}$ et $\text{Ce}_{0.18}\text{Pt}_{0.82}$ apportent des informations qui permettent de proposer un type de formation pour CePt_x (Fig. III-42). S'il est difficile de séparer les deux paliers invariants détectés à 1718°C et 1724°C , il est cohérent d'associer le palier de plus haute température au composé CePt_x pour lequel nous proposons une formation péritectique suivant la réaction, liquide + $\text{CePt}_5 \leftrightarrow \text{CePt}_x$. Ce type de formation est confirmé par les analyses métallographiques. On observe en effet sur la micrographie optique d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0.18}\text{Pt}_{0.82}$ (Fig. III-43) la

formation péritectique de la nouvelle phase $CePt_x$ (phase grise) autour des grains primaires de $CePt_5$ (phase claire), le liquide résiduel formant ensuite la microstructure eutectique, $CePt_{2+x}$ et $CePt_x$ (phase sombre + phase grise). En revanche, de plus amples investigations sont nécessaires pour déterminer l'origine de l'invariant détecté à 1718°C, l'étude cristallographique du composé $CePt_x$ est en cours. Elle nécessite de procéder à des recuits longs à haute température pour obtenir des échantillons monophasés ou, à défaut, dans lesquels la nouvelle phase serait majoritaire.

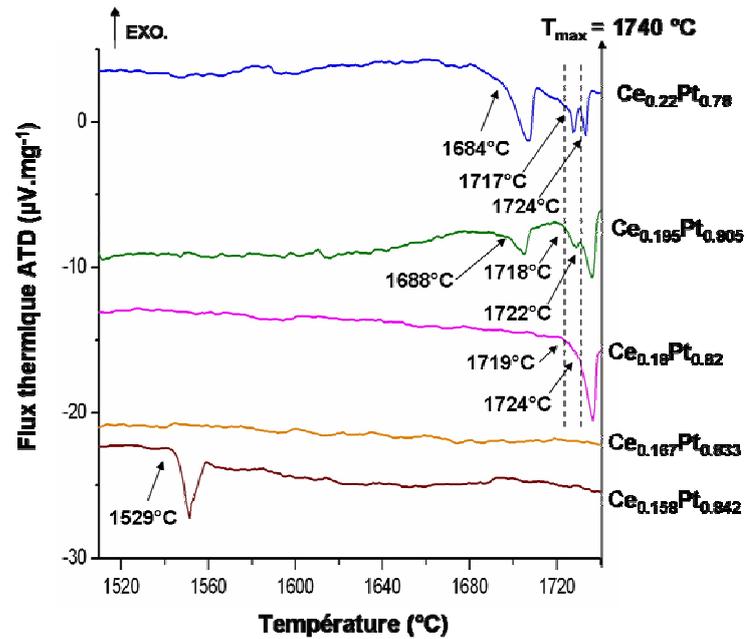


Figure III-42 : Courbes d'ATD à haute température des alliages riches en Pt. Trois nouveaux paliers invariants sont détectés entre les composés $CePt_2$ et $CePt_5$.

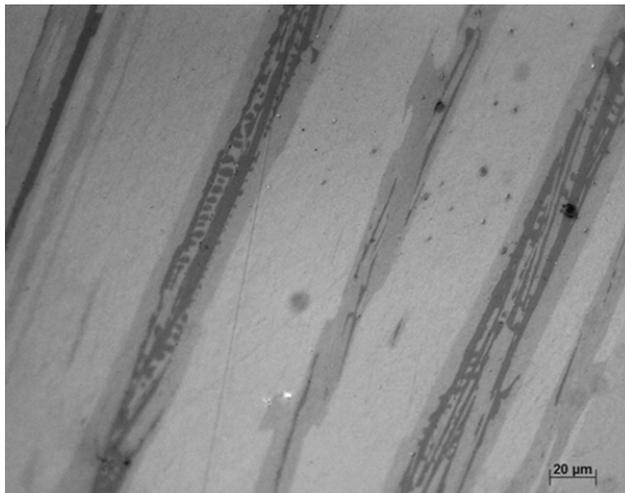


Figure III-43 : Micrographie optique d'un alliage brut de fusion de composition nominale $Ce_{0.18}Pt_{0.82}$. Des grains primaires de la phase $CePt_5$ (phase claire) sont entourés par la formation péritectique d'une nouvelle phase moins riche en Pt (phase grise). Le liquide résiduel cristallise ensuite en formant la microstructure eutectique entre des grains de cette nouvelle phase (phase grise) et $CePt_2$ (phase sombre).

j) Le composé intermétallique CePt₅

Le composé le plus riche en platine, CePt₅, a été identifié par Dwight [61Dwi] qui propose pour cette phase une structure hexagonale de type CaCu₅ (groupe d'espace *P6/mmm*, n° 191). Les seules données thermodynamiques concernant le type de formation sont proposées par Massalski et *coll.* [90Mas] par analogie avec le composé NdPt₅ de formation péritectique. Ni la température du palier invariant, CePt₂ + liquide ↔ CePt₅, ni la composition du liquide péritectique n'ont été déterminées. Les seules études thermodynamiques sont dues à Voronova et *col.* [83Vor] qui ont mesuré la température du palier eutectique voisin, liquide ↔ CePt₅ + (Pt), à 1575 ± 15 °C.

Les résultats de nos analyses thermiques (Fig. III-42, p.69) et métallographiques (Fig. III-44) contredisent le type de formation précédemment proposé et révèlent que CePt₅ est un composé à fusion congruente. Si les analyses thermiques différentielles n'ont pas permis de mesurer sa température de fusion (estimée aux alentours de 1770°C), elles ont permis de révéler l'existence de nouveaux paliers invariants, du côté riche en cérium, et de donner l'allure des courbes de liquidus jusqu'à la température de 1740°C, du côté riche en platine. La figure III-42 (p.69) illustre les analyses thermiques qui ont été menées autour du composé CePt₅. La courbe obtenue pour la composition Ce_{0,167}Pt_{0,833} (CePt₅) ne présente aucune déviation ou pic caractéristique qui pourrait être associé à une transition de phase. Notons également que l'échantillon n'a subi, au cours de cette analyse, aucun changement de forme ni de réaction avec le creuset. Par extrapolation des courbes de liquidus des échantillons hypoeutectiques (86,4 < % at. Pt < 91,5), nous avons estimé la température de fusion du composé à environ 1770 °C. La fusion congruente que nous proposons est confirmée par le cliché de métallographie optique (Fig. III-44) d'un alliage de composition nominale Ce_{0,167}Pt_{0,833} (CePt₅) brut de fusion. On observe en effet sur cette figure la formation de grains équiaxes, de grandes tailles (50-200 μm), caractéristiques d'une formation congruente.

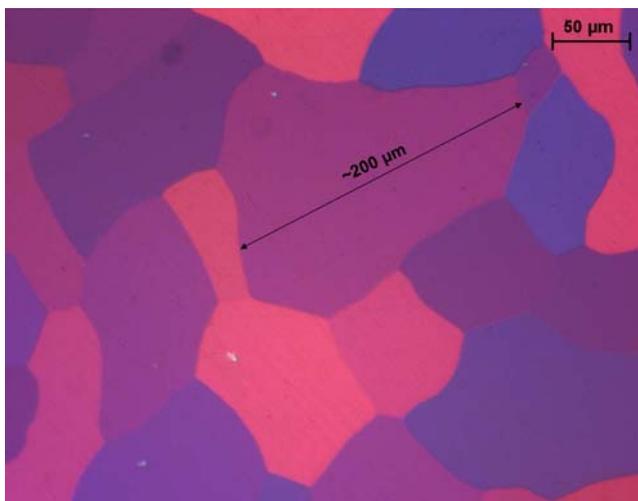


Figure III-44 : Micrographie optique sous lumière polarisée d'un échantillon monphasé brut de fusion de composition nominale Ce_{0,167}Pt_{0,833}. La forme des grains et leur taille confirment le type de formation congruente de la phase CePt₅.

Les alliages biphasés, situés entre le composé CePt_5 et le platine, se transforment suivant la réaction eutectique, $\text{CePt}_5 + \text{Pt} \leftrightarrow \text{liquide}$, à $1529 \pm 6^\circ\text{C}$. L'ensemble des résultats d'ATD (Fig. III-45) et les analyses métallographiques, réalisées sur des alliages bruts de fusion ainsi que sur des échantillons après ATD (Fig. III-46), nous permet de fixer la composition du liquide eutectique à 92% at. Pt.

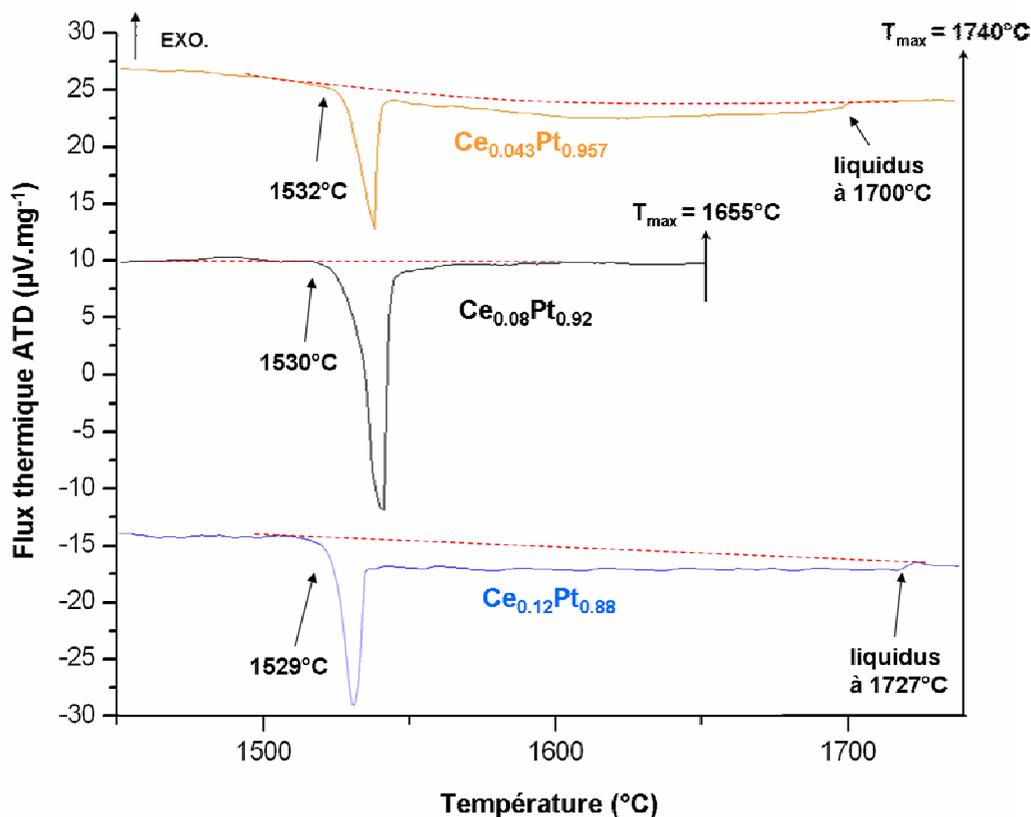
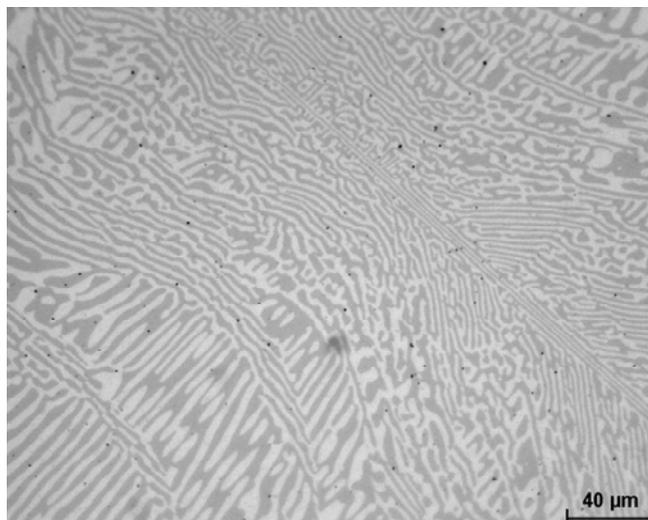


Figure III-45 : Courbes d'ATD à haute température des alliages riches en Pt. Pour un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,08}\text{Pt}_{0,92}$, l'effet endothermique du palier invariant à 1529°C est maximal et le signal rejoint la ligne de base.

Figure III-46 : Micrographie optique d'un alliage de composition nominale $\text{Ce}_{0,08}\text{Pt}_{0,92}$ après ATD (Fig. III-45) qui révèle la formation de la structure eutectique.



Comme nous l'avons mentionné plus haut, le type de structure cristalline a été confirmé par diffraction de rayons X sur poudre des alliages recuits à 400 °C, 600 °C et 1000 °C. Les paramètres de maille ont été affinés, et sont comparés aux résultats des études antérieures dans le tableau III-16. La figure III-47 présente le diagramme de DRX expérimental d'un alliage Ce_{0.17}Pt_{0.83} brut de fusion ainsi que le diagramme calculé. Le tableau III-17 contient les distances réticulaires et les intensités des raies de diffraction expérimentales, comparées aux valeurs calculées. Les raies expérimentales recouvrent bien les raies calculées en position, ce qui nous permet de confirmer le type de structure précédemment reporté. Toutefois, certaines intensités observées ne sont pas en accord avec les intensités calculées. Ceci est très probablement dû à une légère orientation préférentielle de la poudre.

Tableau III-16 : Paramètres de maille affinés à l'aide de logiciel CELREF et les paramètres des études antérieures pour le composé CePt₅.

| CePt ₅ | | Groupe d'espace : P6/mmm | | Prototype : CaCu ₅ | | T= 300 K | |
|---|----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|--|----------|--|
| a (Å) | c (Å) | V (Å ³) | ρ (g.cm ⁻³) | Réf. | | | |
| 5,369 | 4,385 | 109,5 | 16,9 | [61Dwi] | | | |
| 5,365 | 4,381 | 109,2 | 16,9 | [67Bro] | | | |
| 5,3685 | 4,3830 | 109,4 | 16,9 | [71Kri] | | | |
| 5,365 | 4,379 | 109,2 | 16,9 | [89Adr] | | | |
| 5,368 | 4,383 | 109,4 | 16,9 | [89Tan] | | | |
| 5,366 | 4,377 | 109,1 | 16,9 | [93Bla] | | | |
| 5,367(5) | 4,391(6) | 109,5(9) | 16,9 | ce travail | | | |
| Paramètres structuraux de CePt ₅ [89Tan] | | | | | | | |
| a = 5,368 Å | | c = 4,383 Å | | T = 300 K | | | |
| Atome | Site | x | y | z | | | |
| Ce | 1a | 0 | 0 | 0 | | | |
| Pt(1) | 2c | 1/3 | 2/3 | 0 | | | |
| Pt(2) | 3g | 1/2 | 0 | 1/2 | | | |

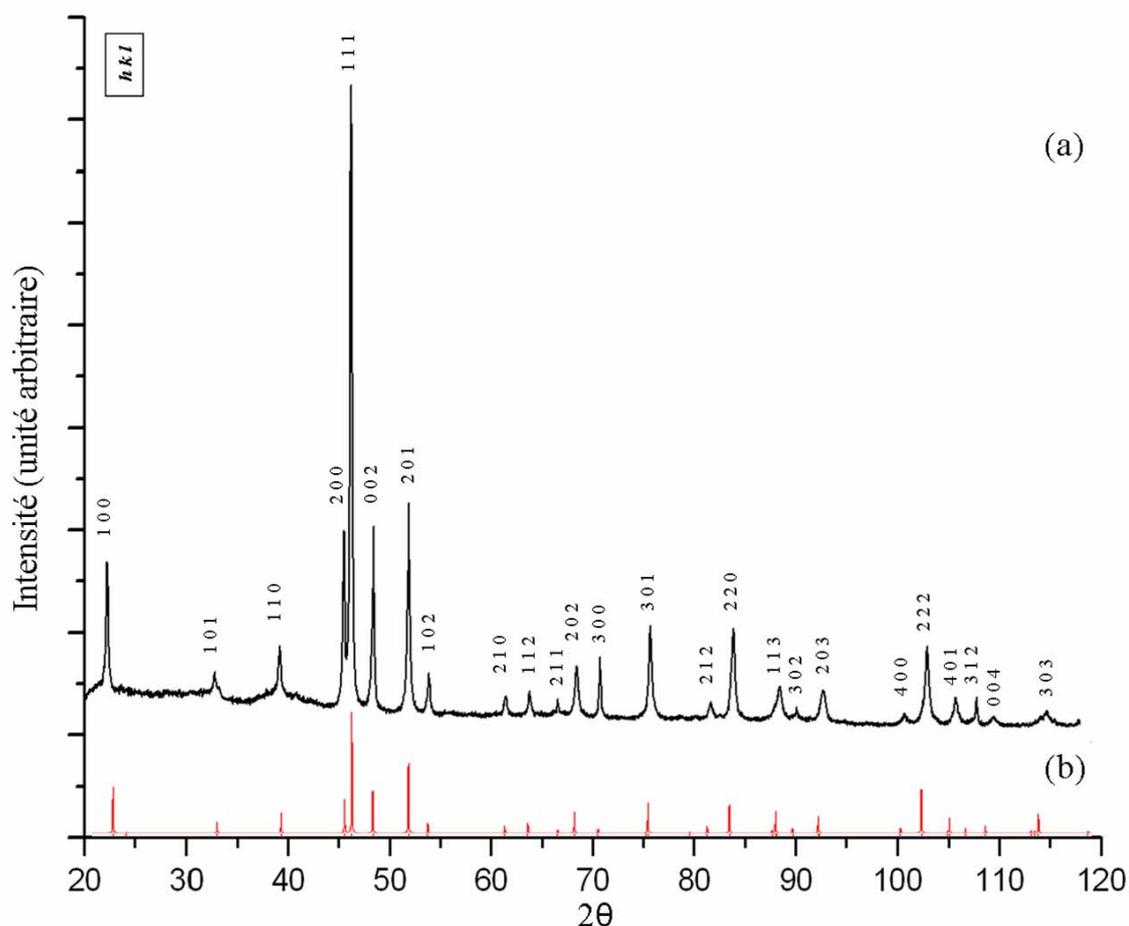


Figure III-47 : (a) Diagramme de DRX de l'alliage $\text{Ce}_{0,17}\text{Pt}_{0,83}$ brut de fusion (b) Diagramme de DRX calculé pour le composé ; structure hexagonale, groupe d'espace $P6/mmm$ (n° 191), $a = 5,367(5)$ Å et $c = 4,391(6)$ Å.

Tableau III-17 : Distances réticulaires et intensités expérimentales et calculées ($I \geq 4$) pour le composé CePt_5 ; $a = 5,367(5)$ Å, $c = 4,391(6)$ Å, $V = 109,5(9)$ Å³ et $Z=1$.

| h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{Å})$ | $d_{\text{cal}}(\text{Å})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0 | 0 | 4,645 | 4,648 | 20 | 38 |
| 1 | 0 | 1 | 3,187 | 3,191 | 4 | 9 |
| 1 | 1 | 0 | 2,678 | 2,683 | 8 | 17 |
| 2 | 0 | 0 | 2,321 | 2,324 | 28 | 28 |
| 1 | 1 | 1 | 2,289 | 2,290 | 100 | 100 |
| 0 | 0 | 2 | 2,189 | 2,195 | 30 | 35 |
| 2 | 0 | 1 | 2,051 | 2,054 | 33 | 58 |
| 1 | 0 | 2 | 1,981 | 1,985 | 6 | 8 |
| 2 | 1 | 0 | 1,756 | 1,757 | 3 | 6 |
| 1 | 1 | 2 | 1,697 | 1,699 | 4 | 8 |
| 2 | 0 | 2 | 1,594 | 1,595 | 8 | 17 |
| 3 | 0 | 0 | 1,549 | 1,549 | 10 | 3 |

| h | k | l | $d_{\text{exp}}(\text{Å})$ | $d_{\text{cal}}(\text{Å})$ | I_{exp} | I_{cal} |
|-----|-----|-----|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| 3 | 0 | 1 | 1,461 | 1,461 | 15 | 25 |
| 2 | 1 | 2 | 1,372 | 1,372 | 3 | 5 |
| 2 | 2 | 0 | 1,341 | 1,342 | 15 | 23 |
| 1 | 1 | 3 | 1,285 | 1,285 | 5 | 18 |
| 3 | 0 | 2 | 1,266 | 1,266 | 2 | 4 |
| 2 | 0 | 3 | 1,238 | 1,238 | 5 | 14 |
| 4 | 0 | 0 | 1,163 | 1,162 | 2 | 4 |
| 2 | 2 | 2 | 1,145 | 1,145 | 13 | 36 |
| 4 | 0 | 1 | 1,124 | 1,123 | 4 | 12 |
| 3 | 1 | 2 | 1,109 | 1,111 | 4 | 4 |
| 0 | 0 | 4 | 1,098 | 1,098 | 2 | 6 |
| 3 | 0 | 3 | 1,064 | 1,064 | 3 | 16 |

La figure III-48 représente la maille élémentaire du composé CePt_5 . Les atomes de cérium occupent les sommets de la maille, quatre atomes de platine sont situés sur les bases C , un atome de platine est au centre de la maille, les quatre atomes de platine restants occupent les centres des faces A et B . Chaque atome de cérium a 18 voisins platine, 6 à une distance de 3,10 Å dans le plan ab , 12 à une distance de 3,47 Å de part et d'autre des 6

premiers. Les atomes de platine du site 2c ont 12 voisins : 6 platine à 2,69 Å et 6 cérium à 3,10 Å qui forment un anti-cuboctaèdre. Enfin, les atomes de platine du site 3g ont également 12 voisins : 8 platine à 2,69 Å et 4 cérium à 3,47 Å qui forment un cuboctaèdre déformé.

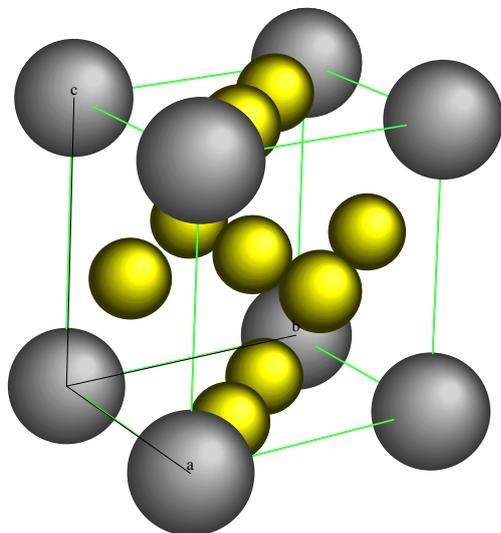


Figure III-48 : Maille élémentaire du composé CePt₅.

Il y a seulement trois autres composés du type TRPt₅ (LaPt₅, PrPt₅ et NdPt₅) qui cristallisent avec la structure type CaCu₅ [91Pea]. Les paramètres de maille de PrPt₅ et NdPt₅ sont quasiment semblables. Il est ainsi difficile de vérifier la linéarité de $(V/n)^{1/3}$ avec le numéro atomique des lanthanides. Nous présentons malgré tout en figure III-49 les données comparées à celle de la littérature.

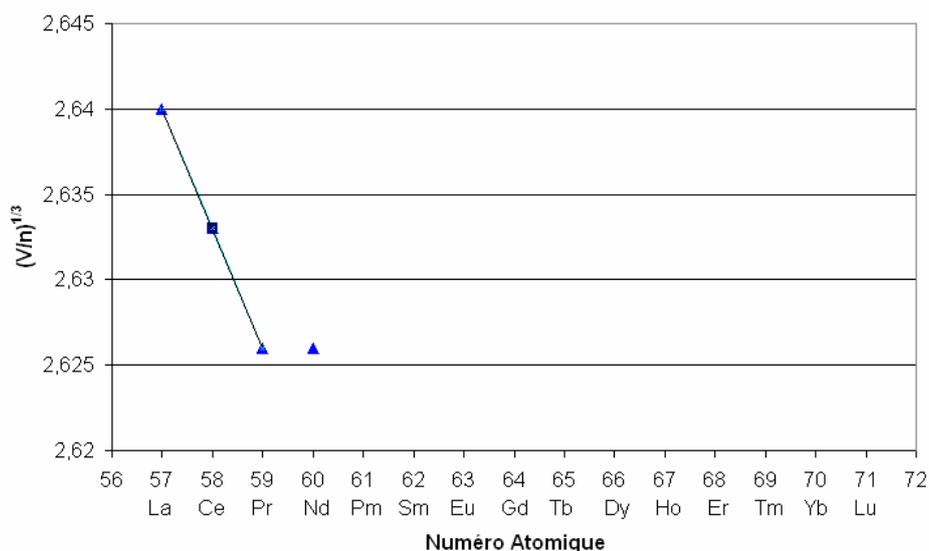


Figure III-49 : Racine cubique du volume de la maille par nombre d'atomes $(V/n)^{1/3}$ vs. le numéro atomique des lanthanides pour les composés de type TRPt₅ et prototype de CaCu₅ (■ : ce travail; ▲ : les études antérieures). La linéarité des données est plus évidente en ignorant la valeur correspondant au composé NdPt₅.

Notre travail constitue une avancée importante dans l'étude thermodynamique et structurale du système Ce-Pt. Il nous a conduit à une nouvelle version du diagramme d'équilibres entre phases. Nous avons confirmé l'existence des six composés qui avaient déjà été rapportés dans les études antérieures. Nous avons mis en évidence trois nouvelles phases ; deux du côté riche en Ce, Ce_5Pt_3 et Ce_5Pt_4 , et une du côté riche en platine (~82 % at. Pt). Les types de formation et l'étendue des domaines d'homogénéité des composés du système ont été déterminés. Les structures cristallines des composés ont été précisées à l'exception de celle de la nouvelle phase riche en platine. Pour cette dernière, des recuits longs de mise à l'équilibre pour obtenir des échantillons monophasés sont en cours ; ils seront suivis d'une étude structurale approfondie.

Ces résultats ont été obtenus en suivant une méthodologie spécifique, en confrontant les résultats tirés de diverses méthodes d'analyse complémentaires : ATD, DRX sur poudre et sur monocristal, métallographie. Quelques points restent toutefois en suspens : la température de la transformation eutectoïde de la phase Ce_5Pt_4 , et l'origine des transformations à l'état solide mises en évidence pour les phases CePt et CePt_2 .

L'appui de la modélisation doit permettre, avec les données expérimentales apportées par notre étude, d'éclaircir les zones d'ombre qui subsistent dans le diagramme. Ce travail que nous venons de démarrer doit également confirmer – et préciser dans le cas du composé CePt_x – les équilibres entre phases et les températures de transition de phases qui ont été extrapolées à hautes températures ($T > 1740^\circ\text{C}$).

Conclusion

Conclusion

Nous avons entrepris l'étude du système Ce-Pt sur la base des travaux antérieurs compilés par Massalski et *coll.*. Le manque de données thermodynamiques et structurales a nécessité une étude complète du système compte tenu des différences notables mises en évidence dès le début de nos travaux. L'état lacunaire des connaissances ne permettait pas d'entreprendre l'étude du système avec l'appui de la modélisation thermodynamique. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation des différents logiciels de calculs nécessite de prendre en compte le plus grand nombre de données expérimentales fiables. Une étude expérimentale préalable était clairement nécessaire pour préciser, par exemple, les températures des paliers invariants, établies par analogie avec le diagramme Nd-Pt, lui-même étant une compilation de travaux antérieurs proposée par Massalski. Ainsi, notre étude représente un travail expérimental approfondi, qui nous a permis d'établir une nouvelle version du diagramme d'équilibre entre phases.

Notre travail constitue une avancée importante dans l'étude thermodynamique du système Ce-Pt et apporte des connaissances essentielles à la modélisation thermodynamique. Le résultat principal est la découverte de trois nouvelles phases ; deux du côté riche en Ce, Ce_5Pt_3 et Ce_5Pt_4 , et une du côté riche en platine $CePt_x$ (~82 % at. Pt). Les types de formation et l'étendue des domaines d'homogénéité de tous les composés du système ont été déterminés, à l'exception de celle du nouveau composé Ce_5Pt_4 . Ce dernier se forme de manière péritectique et présente une transformation eutectoïde qui n'a pas été détectée par ATD. Toutefois, les analyses métallographiques qui ont été menées autour de ce composé nous permettent de situer sa température de décomposition entre 600°C et 850°C. Parmi les nouveaux plateaux invariants qui ont été découverts, les paliers à haute température, à 1718°C et à 1724°C, sont attribués sans ambiguïté au nouveau composé à 82 % at. Pt qui ne peut pas être confondu avec le composé le plus riche en Pt du système, $CePt_5$. Cependant, nous avons laissé en pointillé cette partie du diagramme n'ayant pu déterminer sa structure cristalline ni l'étendue de son domaine de stabilité. Nous poursuivons nos investigations sur ce composé. L'étude de sa structure nécessite de procéder à des recuits de longues durées à haute température, compte tenu de la température de décomposition élevée de la phase. Elle permettra de déterminer également l'origine de la transformation détectée à 1718°C. Les structures cristallines des phases, Ce_5Pt_3 et Ce_5Pt_4 , ont été déterminées, par diffraction des rayons X sur poudre pour la première et sur monocristal pour la seconde. Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour la phase Ce_5Pt_3 sont conformes à la structure type Pu_5Rh_3 . La connaissance des équilibres nous a permis de faire croître des cristaux de Ce_5Pt_4 et d'en déduire la structure de la phase après avoir constitué une matrice d'orientation sur un diffractomètre 4 cercles.

L'utilisation de creusets de tungstène, pour les ATD réalisées dans la partie riche en cérium, nous a permis de déterminer les courbes de liquidus, de préciser la composition des points eutectiques et celle des liquides péritectiques. Ces données ont permis d'identifier les

phases de cristallisation primaire lors de l'étude métallographique, apportant ainsi des informations clés pour l'interprétation des séquences de cristallisation. Comme le mentionnent Palenzona et *coll.* qui ont étudié le système Ce-Rh [93Pal], la succession de paliers péritectiques, que l'on trouve entre 30 et 50 % at. Pt ou Rh, impose une méthodologie spécifique, et une sélection drastique des résultats issus des analyses thermiques. Compte-tenu des problématiques liées aux réactions incomplètes observées dans les cas de péritexies, les analyses thermiques ont été réalisées à partir d'échantillons équilibrés, la valeur de l'énergie associée à la décomposition des composés péritectiques n'étant mesurée qu'au cours de l'échauffement, uniquement lors du premier cycle. Rappelons que les analyses thermiques réalisées à haute température – à la limite de notre appareillage, 1740°C – présentent également une difficulté expérimentale forte. Un soin particulier a été apporté aux analyses de Tammann, qui ont largement contribué à confirmer la présence des nouveaux composés, en prenant soin de vérifier la reproductibilité des mesures sur un grand nombre d'échantillons.

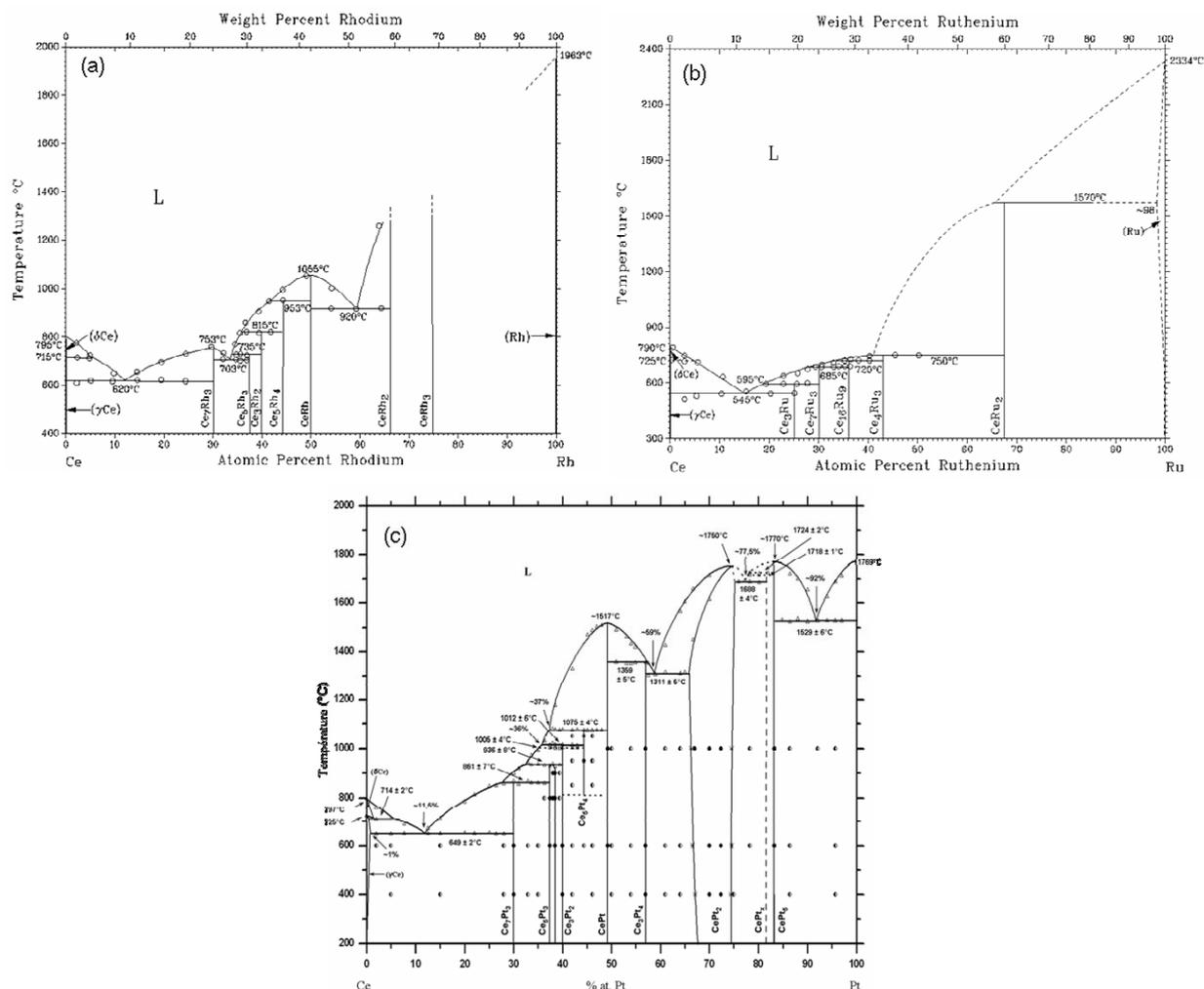
Les structures cristallines des phases déjà rapportées, Ce_7Pt_3 , Ce_3Pt_2 , Ce_3Pt_4 , $CePt_2$ et $CePt_5$, ont été confirmées, et leurs paramètres de maille affinés. Seule la structure de la phase $CePt$ ne nous semble pas résolue. La présence de raies supplémentaires à celles attendues pour la structure CrB ne permet pas d'affiner les paramètres de maille pour ce type de structure. L'origine de ces raies supplémentaires peut se trouver dans la transformation martensitique que nous avons mise en évidence pour $CePt$. Gomez Sal et *coll.* [93Gom] avaient également remarqué la présence de ces raies pouvant résulter d'une distorsion de la structure originale CrB , mais nos résultats ne permettent pas de confirmer cette hypothèse. Une étude cristallographique en température, par diffraction des rayons X ou des neutrons, permettrait certainement de résoudre ce problème.

Les types de formation et l'étendue des domaines d'homogénéité des composés déjà reportés ont été confirmés pour la plupart. Les analyses métallographiques et thermiques menées au voisinage de la phase $CePt_5$ conduisent sans ambiguïté à une fusion congruente pour ce composé, contrairement à la formation péritectique proposée dans la compilation de Massalski [90Mas]. Concernant le composé $CePt_2$, la limite de son domaine d'homogénéité a été déterminée à 400°C, 600°C et 1000°C, en bon accord avec les résultats de Harris [68Har], et nos analyses thermiques menées jusqu'à 1740°C ont permis de donner également l'allure des courbes de solidus et de liquidus du côté riche en cérium. Du côté riche en platine ($CePt_3$), nous avons observé également la transformation martensitique mentionnée auparavant par Harris [68Har].

La comparaison du diagramme Ce-Pt avec les binaires homologues est délicate. En effet, peu de systèmes Ce-Platinoïde ou TR-Pt ont fait l'objet d'une étude expérimentale approfondie. Pour certains, les types de formation des phases restent incertains ou spéculatifs ; pour d'autres, il n'y a pas eu de recherche systématique des composés ; pour la plupart, les limitations des appareillages ou les réactions avec les creusets d'analyse thermique n'ont pas

Conclusion

permis de déterminer les équilibres à haute température. Dans ce contexte, il serait vain de discuter nos résultats sur des bases incertaines. Les différences notables entre nos résultats et le diagramme proposé par Massalski en sont l'illustration. Parmi les diagrammes pour lesquels nous disposons de données expérimentales fiables figurent Ce-Rh et Ce-Ru étudiés, dans leur partie riche en cérium, par Palenzona et *coll.* [93Pal, 91Pal]. Ils sont reproduits ci-dessous.



Les diagrammes des phases : (a) Ce-Rh [93Pal] ; (b) Ce-Ru [91Pal] ; (c) Ce-Pt [ce travail]

On note tout d'abord une grande similitude entre le diagramme Ce-Rh et notre version de Ce-Pt. Dans le domaine 0-50% at. Pt ou Rh, les composés ont la même stœchiométrie : 7/3, 5/3, 3/2, 5/4 et 1/1. Les seules différences concernent la formation du composé 7/3, congruente pour Ce-Rh et péritectique pour Ce-Pt, l'absence de solution solide pour Ce₅Rh₃ et la stabilité jusqu'à la température ambiante de Ce₅Rh₄. On peut y ajouter, au-delà de 50% at. Pt ou Rh, l'absence de composé 3/4 dans Ce-Rh.

Toujours dans la partie riche en cérium, le diagramme Ce-Ru fait apparaître comme Ce-Pt une succession de composés à formation péritectique. La similitude s'arrête cependant

là car les composés sont différents à l'exception de Ce_7Ru_3 et les températures des paliers péritectiques nettement plus basses dans Ce-Ru.

Il faut noter ici que même le diagramme Nd-Pt sur lequel Massalski s'est appuyé pour proposer une première version de Ce-Pt est en partie hypothétique. Il a en effet été proposé par le même auteur à partir d'une première version par Kolesnichenko et *coll.* [77Kol] à laquelle quelques modifications ont été apportées : remplacement de Nd_5Pt_2 par Nd_7Pt_3 , ajout de Nd_3Pt_2 [78Ler], ajout d'une solution solide allant de $NdPt_2$ à $NdPt_3$ et suppression corrélative de $NdPt_3$ [68Har] et enfin ajout d'une transformation allotropique à $650^\circ C$ pour le composé équiatomique.

Ces avancées par rapport aux études antérieures offrent différentes perspectives d'application. Tout d'abord, les connaissances nouvelles ouvrent la voix vers la modélisation des diagrammes, à commencer par le binaire Ce-Pt lui-même. L'appui de la modélisation doit permettre de combler les lacunes qui subsistent dans le diagramme. En particulier, l'utilisation des calculs peut permettre d'affiner la détermination des courbes de liquidus à haute température, et de confirmer, dans le cas du composé $CePt_x$ notamment, les équilibres entre phases et les températures de transition de phases détectées au-delà de $1700^\circ C$. De façon plus large, ce travail constitue un apport essentiel, de part la diversité des équilibres rencontrés dans le diagramme Ce-Pt. La présence de composés stœchiométriques ou possédant un domaine d'homogénéité sont des données fort utiles aux chercheurs qui travaillent à l'optimisation des différents modèles.

Du point de vue des applications, les premiers nanocomposites Pt/ CeO_2 (avec une taille de particule de Pt inférieure à 10 nm) que nous avons préparés ont permis de confirmer l'efficacité de la méthode développée par le laboratoire, offrant d'importantes perspectives de valorisation de ces travaux. Des expériences de catalyse concernant l'hydrogénation du butadiène (en phase liquide) ont été réalisées par nos partenaires de l'IFP (Institut Français du Pétrole) dans le cadre du projet CHESS (Catalyseur Hétérogène à Structure Spécifique, ANR PNANO 2005-2008). Les catalyseurs bruts (non optimisés) à base de platine que nous avons synthétisés par oxydation de la phase CePt sont moins actifs que le catalyseur de Pt de référence, mais présentent une meilleure sélectivité. Ces premiers résultats sur les alliages à base de platine sont encourageants compte tenu de l'importance des nouvelles données apportées par notre étude sur le système Ce-Pt qui vont permettre d'optimiser maintenant les propriétés des précurseurs métalliques. Pour le système Ce-Pt, la découverte de nouvelles phases, la détermination de transformations à l'état solide (eutectoïde et martensitique) qui conduisent à des microstructures spécifiques sont en effet des paramètres déterminants pour la maîtrise du procédé de fabrication des catalyseurs. La taille des agglomérats Pt/ CeO_2 , composés de nanoparticules métalliques et d'oxyde, peut être optimisée à partir de la microstructure de l'alliage précurseur. La morphologie du composite joue en effet un rôle crucial pour l'activité catalytique au-delà de la charge métallique, mais également dans la

mise en forme de la poudre, pour optimiser ces propriétés catalytiques (limiter la diffusion de surface) ou pour réaliser son intégration dans un microcapteur catalytique par exemple.

Le choix des alliages précurseurs se détermine par le type de support, par le ou les métaux nobles qui fonctionnaliseront le catalyseur : l'or pour les réactions d'oxydation, le palladium et/ou le platine pour les réactions d'hydrogénation. Dans cette perspective, les diagrammes d'équilibres entre phases des alliages binaires, Zr-Au [97Lom], Ce-Au [05Ait] et ternaire Zr-Ce-Au [05Ait], ont été précédemment établis pour permettre la synthèse de précurseurs d'ordre supérieur. L'établissement du diagramme de phases du système Ce-Pt apporte des données indispensables pour la synthèse de catalyseurs supportés (ZrO_2 - CeO_2) à base d'or et de platine. Comme nous l'avons mentionné en introduction, les composites mixtes, composés de nanoparticules d'alliages ou d'un mélange de nanoparticules de différents métaux nobles (Au-Pt, Pd-Pt, Au-Pd-Pt) supportés sur des oxydes mixtes ($Zr_{1-x}Ce_xO_2$), présentent une activité catalytique spécifique, souvent plus forte que celle des systèmes mono métalliques. L'exemple du système Zr-Ce-Pt, étudié précédemment au laboratoire (PCT/FR2006/002746), illustre en effet la nécessité de connaître les équilibres entre phases, d'identifier les composés qui peuvent exister dans le ternaire. En effet, il a été montré dans notre laboratoire que seule une phase ternaire Zr-Ce-Pt s'oxyde à des températures suffisamment basses afin de limiter la coalescence des particules métalliques. L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de composition $Zr_{0,75}Ce_{0,25}Pt$, contenant une phase ternaire (non identifiée) et les phases binaires, ZrPt et Zr_9Pt_{11} , a montré que l'alliage s'oxyde au voisinage de 300°C et conduit à une prise de masse qui ne représente que 60 % de la prise de masse attendue pour l'oxydation totale de l'échantillon. L'analyse par diffraction des rayons X de l'échantillon oxydé issu de l'analyse thermogravimétrique révèle la présence des phases binaires ZrPt et Zr_9Pt_{11} , et celle de platine pur et des oxydes CeO_2 et ZrO_2 . Ce qui indique que seule la phase ternaire s'est transformée, formant le composite Pt/ CeO_2 / ZrO_2 qui contient des nanoparticules de platine dont la taille des domaines de cohérence est voisine de 17 nm. Dans cette perspective, l'établissement du diagramme de phases du système Ce-Pt offre un plus large panel de formulations et ouvre le champ des applications. La préparation des précurseurs métalliques ternaires Zr-Ce-Pt voire quaternaires Zr-Ce-Au-Pt est maintenant réalisable avec l'appui de la modélisation thermodynamique ; le diagramme Zr-Pt ayant été récemment établi par Stalick et Waterstrat [07Sta].

Cependant, rappelons que si les conditions thermodynamiques de préparation des alliages binaires ou d'ordre supérieur sont connues, il faudra préciser les conditions techniques de fabrication industrielle d'alliages aussi réducteurs, et maîtriser l'étape de nanostructuration. Si une composition particulière est propice à l'obtention de nanocomposite, il faut ajouter à la connaissance des équilibres celle des cinétiques d'oxydation pour élaborer un procédé industriel de fabrication.

Bibliographie

- [49Zac] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallographica*, **2** (1949) 388
- [61Dwi] A.E. Dwight, *Transactions of the American Society for Metals*, **53** (1961) 479
- [64Sla] J.C. Slater, *Journal of Chemical. Physics*, **41** (1964) 3199
- [65Dwi] A.E. Dwight, R.A.Conner, J.W.Downey, *Acta Crystallographica*, **18** (1965) 5
- [66Mor] J.L.Moriarty, J.E.Humphreys, R.O.Gordon, N.C.Baenziger, *Acta Crystallographica*, **21** (1966) 840
- [67Bro] W. Bronger, *Journal of the Less-Common Metals*, **12** (1967) 63
- [67Smi] G.S. Smith, A.G. Tharp, Q. JohnsonA, *Acta Crystallographica*, **22** (1967) 269
- [68Bro] D. Brooksbank K.W. Andrews, *Journal of the Iron and Steel Institute*, **206** (1968) 595
- [68Har] I.R. Harris, *Journal of the Less-Common Metals*, **14** (1968) 459
- [71Kri] N. H. Krikorian, *Journal of the Less-Common Metals*, **23** (1971) 271
- [71Kol] V.E. Kolesnichenko, V.F. Terekhova, E.M. Savitsky, *Diagr. Sost. Met. Sistem*, Nauka Publishers, (1971) 174-176
- [71Mac] O.D. McMasters, K.A. Gschneidner, jr., *Journal of the Less-Common Metals*, **25** (1971) 135
- [72Jos] R.R. Joseph, K.A. Gschneidner, jr., R.E. Hungsberg, *Physical Review B*, **5** (1972) 1878
- [72Rol] A.P. Rollet, R. Bouaziz, L'analyse thermique, Gauthier-Villars (1972)
- [73Erd] B. Erdmann, C. Keller, *Journal of Solid State Chemistry*, **7** (1973) 40
- [73Olc] G.L. Olcese, *Journal of the Less-Common Metals*, **33** (1973) 71
- [73Kuz] Yu.B. Kuz'ma, N.S. Bilonizhko, *Kristallografiya*, **18** (1973) 710
- [74Bez] A.V. Beznosikova, N.T. Chebotarev, A.S. Luk'yanov, A.V. Chernyi, E.A. Smirnova, *Soviet Atomic Energy "translated from Atomnaya Energiya"*, **2** (1974) 842
- [74Mor] J.M. Moreau, D. Paccard, D. Gignoux, *Acta Crystallographica*, **B30** (1974) 2122
- [77Ler] J. Le Roy, J.M. Moreau, D. Paccard and, Parthé, *Acta Crystallographica*, **B33** (1977) 2414
- [77Pal] A. Palenzona, *Journal of the Less-Common Metals*, **53** (1977) 133
- [78Kos] D.C. Koskenmaki, K.A. Gschneidner, Chapite 4 Cérium, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **Vol. 1** (1978) 337-377

Bibliographie

- [78Ler] J. Le Roy, J.M. Moreau, D. Paccard and, E. Parthé, *Acta Crystallographica*, **B34** (1978) 9
- [78Pal] A. Palenzona, S.Cirafici, *Thermochimica Acta*, **25** (1978) 252
- [80Bar] G.E. Barberis, D. Davidov, C. Rottori, J.P. Donoso, I. Torriani, F.C.G. Gandra, *Physical Review letters*, **45** (1980) 1966
- [80Olc] G.L. Olcese, *Solid State Communications*, **35** (1980) 87
- [82Bar] G.E. Barberis, B. Roden, P. Weidner, L.C. Gupta, D. Davidov, I. Felner, *Solid State Communications*, **42** (1982) 659
- [82Ram] D. Rambabu, S.K. Dhar, S.K. Malik, R. Vijayaraghavan, *Physics Letter*, **87A** (1982) 294
- [83Gig] D. Gignoux, J.C. Gomez Sal, *Solid State Communications*, **45** (1983) 779
- [83Sam] E.V. Sampathkumaran, L.C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **31-34** (1983) 413
- [83Vor] L.I. Voronova, V.P. Polyakova, E.M. Savitskiy, *Russian Metallurgy (Metally)*, **4** (1983) 140
- [84Gig] D. Gignoux, J.C. Gomez Sal, *Physical Review B*, **30** (1984) 3967
- [84Mih] T. Mihalisin, A. Harrus, S. Raaen, R.D. Parks, *Journal of Applied Physics*, **55** (1984) 1966
- [84Sta] I. Stapf, H. Jehn, *Journal of the Less-Common Metals*, **98** (1984) 173
- [86Gsc] K. A. Gschneider, Jr., F. W. Calderwood, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 8, edited by K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1986) 1-161
- [89Adr] D.T. Adroja, S.K. Malik, B.D. Padalia, R. Vijayaraghavan, *Solid State Communications*, **71** (1989) 649
- [89Tan] J. tang, K.A.jr. Gschneidner, *Journal of the Less-Common Metals*, **149** (1989) 341
- [90Mas] B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. 2 (1990)
- [91Pal] A. Palenzona, *Journal of Alloys and Compounds*, **176** (1991) 241
- [91Pea] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, (1991)
- [91Wat] R.M. Waterstrat, L.A. Bendersky, R. Kuentzler, *MRS meeting-Boston*, (1991)
- [93Blaz] Z. Blazina, S.M. Westwood, *Journal of Alloys and Compounds*, **201** (1993) 151
- [93Gom] J.C. Gomez Sal, J.I. Espeso, J. Rodriguez Fernandez, J.A. Blanco, J. Rodriguez Carvajal, *Solid State Communications*, **87** (1993) 863

Bibliographie

- [93Pal] A. Palenzona, F. Canepa, P. Manfrinetti, *Journal of Alloys and Compounds*, **194** (1993) 63
- [96Ben] L.A. Bendersky, J.K. Stalick, R. Portier, R.M. Waterstrat, *Journal of Alloys and Compounds*, **236** (1996) 19
- [97Law] J.M. Lawrence, Y.C. Chen, G.H. Kwei, M.F. Hundley, J.D. Thompson, *Physical Review B*, **56** (1997) 5
- [97Lom] M. Lomello-Tafin, P. Galez, J.C. Gachon, P. Feschotte, J.L. Jorda, *Journal of Alloys and Compounds*, **257** (1997) 215
- [97Tro] O. Trovarelli, J.G. Sereni, J.P. Kappler, *Journal of Low Temperature Physics*, **108** (1997) 53
- [98Ste] G.R. Stewart, G.F. von Blanckenhagen, *Solid State Communications*, **108** (1998) 535
- [98Lom] M. Lomello-Tafin, *Etude thermodynamique et structurale des systèmes Zr-Au et Hf-Au*, thèse de doctorat, Université de Lausanne, Suisse (1998)
- [99Ima] S. Imamura, T. Higashihara, Y. Saito, H. Aritani, H. Kanai, Y. Matsumura, N. Tsuda, *Catalysis Today*, **50** (1999) 369
- [99Lau] J. Laugier, B. Bochu, CELREF, <http://www.inpg.fr/LMGP>; Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble, France
- [99Wat] R.M. Waterstrat, A. Shapiro, A. Jeremie, *Journal of Alloys and Compounds*, **290** (1999) 63
- [00Lom] M. Lomello-Tafin, P. Galez, P. Feschotte, J.L. Jorda, *Journal of Alloys and Compounds*, **296** (2000) 103
- [01Abi] M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, *Applied Catalysis A*, **217** (2001) 219
- [02Bed] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Today*, **75** (2002) 401
- [03Dam] S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A*, **253** (2003) 135
- [03Pin] L. Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, M.S. Hegde, *Applied Catalysis A*, **243** (2003) 135
- [04Woo] A. Wootsch, C. Descorme, D. Duprez, *Journal of Catalysis*, **225** (2004) 259
- [05Ait] A. Ait Chaou, *Etude thermodynamique et structurale des alliages Ce-Au et Zr-Ce-Au pour la fabrication de catalyseurs à base d'or*, thèse de doctorat, Université de Savoie, France (2005)
- [04Aru] V. Arunajatesan, *Cat Gold News*, issue n°6, Spring 2004
- [04Set] SETARAM instrumentation, *Multi HTC: Version Drop, HF-DSC, DTA, DSC*, **Annexe B** (2004) 78
- [05Hos] S. Hosokawa, M. Taniguchi, K. Utani, H. Kanai, S. Imamura, *Applied Catalysis A*, **289** (2005) 115

Bibliographie

- [05Lom] M. Lomello-Tafin, A. Ait Chaou, F. Morfin, V. Caps, J.L. Rousset, *Chemical Communications*, (2005) 388
- [06Che] Y.Y. Chen, P.H. Huang, C.H. Booth, J.M. Lawrence, *Physica B*, **378** (2006) 778
- [06Wie] M.E. Wieser, *Pure Appl. Chem.*, **78** (2006) 2051
- [07Lom] M. Lomello-Tafin, J.L. Rousset, J.M. Moreau, A. Ait- Chaou, F. Morfin, PCT/FR2006/002746, étendu en juillet 2007 (WO/2007/080275)
- [07Sta] J.K. Stalick, R.M. Waterstrat, *Journal of Alloys and Compounds*, **430** (2007) 123
- [09Sta] J.K. Stalick, R.M. Waterstrat, *Journal of Alloys and Compounds*, **477** (2009) 123